

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GABRIELA REICHERT

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA ANTRÓPICA NA CONCENTRAÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES E NA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NA
BACIA DO ALTO TIBAGI**

CURITIBA

2017

GABRIELA REICHERT

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA ANTRÓPICA NA CONCENTRAÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES E NA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NA
BACIA DO ALTO TIBAGI**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo.

CURITIBA

2017

R351a

Reichert, Gabriela

Avaliação da influência antrópica na concentração de contaminantes emergentes e na matéria orgânica dissolvida na Bacia do Alto Tibagi / Gabriela Reichert. – Curitiba, 2017.
125 f. : il. color ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2017.

Orientador: Júlio César Rodrigues de Azevedo

Bibliografia: p. 98-109.

1. Água – Poluição. 2. Águas residuais. 3. Água – Conservação. 4. Água – Poluição – Legislação. 5. Água – Qualidade. 6. Compostos orgânicos. 7. Bacia do Alto Tibagi (PR). I. Universidade Federal do Paraná. II. Azevedo, Júlio César Rodrigues de. III. Título.

CDD: 628.162



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL
Código CAPES: 40001016021P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **GABRIELA REICHERT**, intitulada: "**Avaliação da influência antrópica da concentração de contaminantes emergentes e na matéria orgânica dissolvida na bacia do Alto Tibagi**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO.

Curitiba, 22 de Fevereiro de 2017.

JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

HELOISE GARCIA KNAPIK
Avaliador Interno (UFPR)

MIGUEL MANSUR AISSE
Avaliador Interno (UFPR)

FERNANDO HERMES PASSIG
Avaliador Externo (UTFPR)

Dedico este trabalho aos meus avós.
Toda a paz e felicidade do mundo para vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, por todo o apoio e amor. Em especial aos meus pais, Salete e Jacó.

Ao meu orientador, Prof. Júlio César Rodrigues de Azevedo, por aceitar ser meu orientador sem me conhecer e estando em Portugal. Você foi uma ótima surpresa desse mestrado, obrigada pelas conversas acadêmicas e não acadêmicas, por dirigir a Kombi, pelos conselhos, pelas risadas e claro, pelos cafés.

Aos meus colegas e amigos do LEAQUA, Franciane, Rafael, e Taís. Sem o apoio e a ajuda de vocês essa pesquisa não seria possível. Obrigada pela companhia, cafés, bolos, risadas, músicas e noites adentro no laboratório.

Aos professores e servidores do PPGERHA, especialmente ao Prof. Cristóvão Fernandes, por me dar a oportunidade de participar do INTEGRA, projeto em que aprendi e cresci muito. Agradeço também à Luciane e ao Celmar, por estarem sempre disponíveis para ajudar, sempre com um sorriso no rosto.

Aos meus colegas e amigos que conheci no PPGERHA, Alinne, Álvaro, Bruna, César, Cíntia, Jean, João, Mariele, Paula, Ricardo, Steffany, Tábata e Thiago. Obrigada pelas cervejas, risadas, pelo companheirismo nos momentos bons e difíceis. Durante esses dois anos compartilhamos conhecimentos, opiniões, experiências, reclamações, viagens, churrascos. Vocês fizeram minha estadia em Curitiba muito melhor.

Obrigada especialmente a meus dois irmãos postíços em Curitiba, Jhonatas e Juliana. Obrigada por me escutarem, me ajudarem sempre que necessário, por responderem as mensagens de desespero e pelo apoio de vocês, além das risadas e histórias que hoje temos para contar.

Aos amigos que conheci em Lages, Carolina, Juliana, Karla, Samantha, Jéssica, Marina, Mayara, Bruna, e Ana. Obrigada por acompanharem meu caminho até aqui, pelas risadas, viagens, conversas e histórias que temos juntas. Vocês são uma parte muito importante dessa conquista.

Às minhas amigas de Curitiba, principalmente Carolina e Emanuely. Obrigada pelas risadas, comidas e companheirismo.

Agradeço aos membros da banca, Prof. Dr Miguel Aisse, Profa. Dra Heloise Knapik e Prof. Dr. Fernando Passig pela avaliação e correção da dissertação.

À UFPR e UTFPR pelos recursos, equipamentos e apoio para a realização deste trabalho. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal e Nível Superior – CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO

A Bacia do Rio Tibagi possui 24.712 km² e encontra-se no estado do Paraná, na região Sul do Brasil. As suas nascentes estão localizadas na região de Ponta Grossa e a sua foz na divisa do estado do Paraná com o estado de São Paulo, onde o Rio Tibagi desemboca no Rio Paranapanema. Cerca de 50 municípios estão inseridos na bacia, entre eles municípios importantes para a economia do estado do Paraná, como Londrina, Ponta Grossa, Telêmaco Borba e outros. A Bacia do Alto Tibagi, que compreende a região de Ponta Grossa, está desenvolvendo-se, adquirindo maior importância política e econômica no Estado do Paraná. Também possui relevância ecológica e biológica, abrigando as nascentes do Rio Tibagi e diversas unidades de conservação. Ponta Grossa é um município em expansão e desenvolvimento econômico, sendo listado como o quarto maior município do estado do Paraná em número de habitantes, com 311.611 habitantes, segundo o censo de 2010 realizado pelo IBGE. A expansão da cidade foi rápida e desordenada, ocupando diversas áreas impróprias, como áreas de preservação ambiental. Portanto, estudos sobre a qualidade de água na região são importantes para futuras estratégias de planejamento urbano e saneamento público. Este trabalho teve como objetivo determinar parâmetros de qualidade da água, concentrações de contaminantes emergentes e qualificar a matéria orgânica dissolvida presente em três rios urbanos da cidade de Ponta Grossa, o Arroio Olarias, Arroio Ronda e o Rio Verde, em campanhas amostrais realizadas nos anos de 2015/2016. Os resultados indicaram que os rios estudados apresentaram características típicas de rios com grande influência antrópica, possivelmente do aporte de efluentes domésticos brutos e estações de tratamento de esgoto presentes na área. Dentre os contaminantes emergentes, os compostos mais detectados foram Cafeína (concentração máxima de 5370,36 ng L⁻¹), Ibuprofeno (concentração máxima de 2788,2 ng L⁻¹), Benzilparabeno (concentração máxima de 3337,0 ng L⁻¹) e Triclosan (concentração máxima de 722,06 ng L⁻¹), em conjunto com altas concentrações de N-amoniaco e Ortofosfato. Quanto à avaliação da matéria orgânica presente nos corpos hídricos estudados, os picos identificados nas matrizes de emissão e excitação (MEE) também indicam que os rios analisados sofrem com a influência antrópica. As intensidades dos picos T2 e B, que indicam a possibilidade da presença de matéria orgânica lábil proveniente de esgotos domésticos na amostra, foram predominantes em relação aos outros picos, que indicam a presença de matéria orgânica de origem pedogênica. Pelos resultados obtidos, foi possível concluir que é necessário melhorar o saneamento urbano, a coleta e tratamento de esgotos sanitários da cidade para que a qualidade dos rios urbanos seja melhorada.

Palavras-chave: Triclosan, Cafeína, Ibuprofeno, compostos orgânicos lábeis, nutrientes, efluentes domésticos.

ABSTRACT

The Tibagi River Basin is 24.712 km² and passes through the state of Paraná, in South Brazil. Its headwaters are located near the municipality of Ponta Grossa and its mouth is located in the border between Paraná state and São Paulo state, where Tibagi River reaches Paranapanema River. Approximately 50 municipalities are inserted in the basin, between them are Londrina, Ponta Grossa and Telêmaco Borba, municipalities that have a great economic importance to the Paraná state. The Upper Tibagi Basin, which incorporates the municipality of Ponta Grossa and others, is developing economically and socially, acquiring great political and economic significance in the Paraná state. Also, the Upper Tibagi basin has a biological and ecological significance, housing the headwaters of Tibagi River and many conservation units. Ponta Grossa is an expanding, developing city and it is the fourth municipality of Paraná state in number of inhabitants, according to the last numbers published by IBGE. Ponta Grossa's expansion was sudden and chaotic, occupying many illegal areas, such as riparian forests, therefore, researches about water quality in that area are crucial to future urban and public sanitation planning strategies. This research's goal was to analyze water quality parameters, determine emerging compounds concentration in water and to qualify dissolved organic matter in three urban rivers in the city of Ponta Grossa, the Olarias Stream, Ronda Stream and Verde River in water samples collected in the years of 2015/2016. Results indicated that the rivers showed characteristics of rivers with great anthropic influence, possibly because of domestic sewage inputs and wastewater treatment plants located in the area. The most detected compounds were Caffeine (maximum concentration of 5370.36 ng L⁻¹), Ibuprofen (maximum concentration of 2788.2 ng L⁻¹), Benzilparaben (maximum concentration of 3337.0 ng L⁻¹) and Triclosan (maximum concentration of 722.06 ng L⁻¹), along with high concentrations of ammonia nitrogen and orthophosphate. Concerning the organic matter analysis, the peaks identified in the emission and excitation matrixes (EEM) also indicated that the studied rivers suffer with the anthropic influence. The intensity of peaks T2 and B, which indicates the possible presence of labile organic matter from domestic sewage, were predominant in relation to other peaks that indicate presence of pedogenic organic matter. From the obtained results, it was possible to conclude that is necessary to improve urban sanitation, treatment and collection of domestic sewage in the city of Ponta Grossa, to improve the quality of the urban rivers.

Key words: Triclosan, Caffeine, Ibuprofen, labile organic compounds, nutrients, domestic sewage.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1:	FLUXOGRAMA DOS DIFERENTES TIPOS DE MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTES EM AMBIENTES AQUÁTICOS E SUAS FONTES	23
FIGURA 2:	TRICLOSAN E SEUS SUBPRODUTOS	36
FIGURA 3:	LOCALIZAÇÃO DA CIDADE DE PONTA GROSSA DENTRO DA BACIA DO RIO TIBAGI	41
FIGURA 4:	LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS E ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO DA ÁREA ESTUDADA NA CIDADE DE PONTA GROSSA	44
FIGURA 5:	FOTOS DOS PONTOS AMOSTRADOS NO ARROIO OLARIAS.....	46
FIGURA 6:	FOTOS DOS PONTOS AMOSTRADOS NO RIO VERDE.....	47
FIGURA 7:	FOTO DOS PONTOS AMOSTRADOS NO ARROIO RONDA.....	48
FIGURA 8:	DENSIDADE DEMOGRÁFICA DA CIDADE DE PONTA GROSSA POR SETOR CENSITÁRIO	50
FIGURA 9:	EXEMPLOS E LOCALIZAÇÃO DOS PRINCIPAIS PICOS DE MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTES NA MEE NOS COMPRIMENTOS DE ONDA ESTUDADOS	55
FIGURA 10:	FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	59
FIGURA 11:	PRECIPITAÇÕES DIÁRIAS - ESTAÇÃO AUTOMÁTICA 25125008 DE PONTA GROSSA	61
FIGURA 12:	CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NOS PONTOS AMOSTRADOS DURANTE AS COLETAS REALIZADAS E SUA RELAÇÃO COM A RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/05	63
FIGURA 13:	CONCENTRAÇÕES DE ORTOFOSFATO NOS PONTOS AMOSTRADOS DURANTE AS COLETAS REALIZADAS.....	70
FIGURA 14:	MÉDIA DAS INTENSIDADES DOS PICOS A, C, T1, T2 E B PARA OS PONTOS AMOSTRADOS	75
FIGURA 15:	EXEMPLOS DE MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO DOS PONTOS DE MONITORAMENTO DO ARROIO RONDA	76

FIGURA 16:	EXEMPLOS DE MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DOS PONTOS DE MONITORAMENTO DO RIO VERDE.....	77
FIGURA 17:	EXEMPLOS DE MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO DOS PONTOS DE MONITORAMENTO DO ARROIO RONDA	78
FIGURA 18:	CONCENTRAÇÕES DETECTADAS DE IBUPROFENO NOS PONTOS AMOSTRADOS.....	83
FIGURA 19:	CONCENTRAÇÕES DETECTADAS DE CAFEÍNA NOS PONTOS AMOSTRADOS.....	85
FIGURA 20:	BOXPLOT DE CAFEÍNA PARA CADA RIO ESTUDADO	87
FIGURA 21:	CONCENTRAÇÕES DETECTADAS DE TRICLOSAN NOS PONTOS AMOSTRADOS.....	92
FIGURA 22:	CONCENTRAÇÕES DETECTADAS DE GEMFIBRATO NOS PONTOS AMOSTRADOS.....	94

LISTA DE TABELAS

TABELA 1:	TIPO DE TRATAMENTO, CAPACIDADE E LANÇAMENTO DE EFLUENTES DAS TRÊS PRINCIPAIS ETES DE PONTA GROSSA	43
TABELA 2:	DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE COLETA, SUAS COORDENADAS, ALTITUDES E ÁREA DE DRENAGEM.....	45
TABELA 3:	CRONOGRAMA DE COLETAS	51
TABELA 4:	PARÂMETROS QUÍMICOS ANALISADOS	52
TABELA 5:	ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	58
TABELA 6:	LIMITES DA CONCENTRAÇÃO DE N-AMONIAAL PARA AS CLASSES DE ENQUADRAMENTO DA RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/05	66
TABELA 7:	RESULTADOS OBTIDOS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE N-AMONIAAL NAS COLETAS REALIZADAS E CLASSIFICAÇÃO DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/05.....	67
TABELA 8:	MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES DOS DADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA - COD, FR, SUVA ₂₅₄ , A ₂₈₅ E PW – COLETAS 2 A 4	72
TABELA 9:	LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS ANALISADOS POR HPLC-DAAD	79
TABELA 10:	CONCENTRAÇÕES DE HSF ENCONTRADAS NAS AMOSTRAS	80
TABELA 11:	LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ) DOS COMPOSTOS ANALISADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA.....	88
TABELA 12:	CONCENTRAÇÕES DE PARABENOS ENCONTRADAS NOS PONTOS AMOSTRADOS.....	89

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AO	Arroio Olarias
AO1	Arroio Olarias Ponto 1
AO2	Arroio Olarias Ponto 2
AO3	Arroio Olarias Ponto 3
AO4	Arroio Olarias Ponto 4
AR	Arroio Ronda
AR1	Arroio Ronda Ponto 1
AR2	Arroio Ronda Ponto 2
AR3	Arroio Ronda Ponto 3
AR4	Arroio Ronda Ponto 4
AAS	Ácido Acetilsalicílico
AS	Ácido Salicílico
BSTFA	N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamina
C1	Coleta 1
C2	Coleta 2
C3	Coleta 3
C4	Coleta 4
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COP	Carbono Orgânico Particulado
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total

DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FR	<i>Fluorescence Ratio</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
HAS	Hipertensão Arterial Sistêmica
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LC	<i>Letal Concentration</i>
LD	Limite de Detecção
LEAQUA	Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental
LQ	Limite de Quantificação
MEE	Matrizes de Excitação e Emissão
MON	Matéria Orgânica Natural
OD	Oxigênio Dissolvido
PCP	<i>Personal Care Products</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNRH	Política Nacional dos Recursos Hídricos
PW	<i>Peak Wavelength</i>
RPPN	Reserva Particular do Patrimônio Nacional
RV	Rio Verde
RV1	Rio Verde Ponto 1
RV2	Rio Verde Ponto 2
RV3	Rio Verde Ponto 3
SBS	Sociedade Brasileira de Cardiologia

SPE	Solid Phase Extraction
SUVA	<i>Specific Ultraviolet Absorbance</i>
TCS	Triclosan
TMCS	Trimetil clorosilano
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV-VIS	Ultravioleta Visível
VLDL	<i>Very Low Density Lipoprotein</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	QUALIDADE DA ÁGUA E LEGISLAÇÕES PERTINENTES	18
3.2	PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS.....	19
3.3	MATÉRIA ORGÂNICA	21
3.3.1	Indicadores	25
3.4	CONTAMINANTES EMERGENTES NOS CORPOS D'ÁGUA.....	26
3.4.1	Hormônios sexuais femininos.....	28
3.4.2	Anti-inflamatórios e analgésicos	30
3.4.3	β -bloqueadores.....	32
3.4.4	Reguladores lipídicos	34
3.4.5	Produtos de Higiene Pessoal	34
3.4.5.1	<i>Triclosan</i>	35
3.4.5.2	<i>Parabenos</i>	37
3.4.6	Cafeína	38
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	40
4.1	ÁREA DE ESTUDOS	40
4.1.1	Pontos Amostrados	43
4.1.1.1	<i>Arroio Olarias</i>	45
4.1.1.2	<i>Rio Verde</i>	47
4.1.1.3	<i>Arroio Ronda</i>	48
4.1.2	Mapa de densidade demográfica de Ponta Grossa.....	49
4.2	AMOSTRAGEM.....	51
4.3	ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS	52
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	53
4.4.1	Carbono Orgânico Dissolvido	53

4.4.2	Espectroscopia Molecular.....	53
4.4.2.1	<i>Ultravioleta e Visível</i>	54
4.4.2.2	<i>Fluorescência</i>	54
4.5	ANÁLISES DE CONTAMINANTES EMERGENTES	55
4.5.1	Extração em fase sólida	56
4.5.2	Derivatização.....	57
4.5.3	Análise Cromatográfica	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
5.1	COMENTÁRIOS INICIAIS	60
5.2	ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS	62
5.2.1	Oxigênio Dissolvido	62
5.2.2	Nutrientes	65
5.2.2.1	<i>N-amoniaca, Nitrito e Nitrato</i>	65
5.2.2.2	<i>Ortofosfato</i>	69
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	71
5.4	DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES.....	79
5.4.1	Cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC-DAAD	79
5.4.1.1	<i>Hormônios Sexuais Femininos</i>	79
5.4.1.2	<i>Anti-inflamatórios e Analgésicos</i>	82
5.4.1.3	<i>Cafeína</i>	84
5.4.2	Cromatografia Gasosa Massa/Massa – GC – MS/MS	88
5.4.2.1	<i>Parabenos</i>	88
5.4.2.2	<i>Triclosan</i>	91
5.4.2.3	<i>Reguladores Lipídicos</i>	93
6	CONCLUSÕES	96
6.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
	REFERÊNCIAS.....	98
	APÊNDICE.....	110

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e o aumento da industrialização são as principais causas de deterioração dos compartimentos ambientais, principalmente quando ocorrem sem um planejamento focado na preservação ambiental. Tal degradação pode comprometer ecossistemas inteiros e pode causar efeitos nocivos à todos os organismos terrestres, inclusive os seres humanos.

Em relação aos compartimentos ambientais, a degradação dos ecossistemas aquáticos costuma causar maior preocupação, pois os recursos hídricos são essenciais em muitas atividades humanas, como abastecimento público, atividades industriais, irrigação, geração de energia, lazer, recreação, além de ser o destino final de efluentes domésticos, industriais e agrícolas. Esses efluentes podem conter diferentes substâncias e compostos como metais, pesticidas, nutrientes em excesso, matéria orgânica entre outros, cuja presença pode prejudicar o uso desse recurso, provocando impactos ambientais e econômicos negativos.

Por provocar significativo impacto, a contaminação de corpos hídricos é uma notável fonte de pesquisas. Análises da água, de diferentes tipos de efluentes, de sedimento e de indicadores biológicos são realizadas para identificar substâncias poluidoras, suas fontes, desequilíbrios ambientais e suas diversas consequências para o ecossistema e para a sociedade. Além dos parâmetros usualmente analisados, como nutrientes, matéria orgânica e metais, atualmente são investigados compostos que possuem concentrações muito baixas, na ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) ou nanogramas por litro (ng L^{-1}).

São em sua maioria compostos farmacêuticos como hormônios, anti-inflamatórios, antiepiléticos, antidepressivos, β -bloqueadores, antibióticos, antimicrobianos, hormônios, conservantes, etc. Outras substâncias como cafeína, nicotina, drogas ilegais e até pesticidas se enquadram nessa definição.

Esses compostos possuem origem natural ou sintética, são consumidos pela população ou utilizados na criação e tratamento de animais. Seu destino final é o solo, quando o efluente é aplicado na agricultura, ou a água, quando o efluente tratado tem

sua disposição final no corpo hídrico, ou mesmo quando o efluente é disposto *in natura* ilegalmente (YANG et al., 2012). Por terem sido detectados recentemente, esses novos compostos foram intitulados contaminantes emergentes e seu consumo aumenta a cada ano.

Ao serem consumidos, alguns destes compostos podem ser alterados pelo organismo que os consumiu, excretando metabólitos, muitos deles não detectados ou reconhecidos. Como são pouco estudados, os efeitos destes compostos no meio ambiente são desconhecidos, podendo ser mais tóxicos que seus princípios ativos. Por este motivo diversos estudos e monitoramentos são realizados para melhor entender a presença dos contaminantes emergentes no meio ambiente (VALCÁRCEL et al., 2011; CARACCILO et al., 2012).

Em pesquisas já realizadas os contaminantes emergentes foram encontrados na água, no sedimento, nos efluentes de esgoto sanitário e no lodo de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) de diversos países (LÓPEZ-SERNA et al., 2012; BU et al., 2013; KOMESLI et al., 2015; CANTWELL et al., 2016). No Brasil existem poucas pesquisas relacionadas ao assunto, localizadas principalmente na Bacia do Iguaçu, no estado do Paraná (IDE et al., 2013; KRAMER et al., 2015; OSAWA et al., 2015; MIZUKAWA, 2016), na Bacia de Jacarepaguá, localizada no estado do Rio de Janeiro (LOPES et al., 2016), na Bacia do Atibaia, no estado de São Paulo (RAIMUNDO, 2007) e em Minas Gerais (QUEIROZ et al., 2012).

As pesquisas realizadas no país têm como foco principal grandes centros urbanos e aglomerações humanas. Esses estudos revelam que as concentrações encontradas no Brasil são muito superiores aos resultados encontrados nos outros países, indicando que muitos locais carecem de uma melhoria no sistema de saneamento urbano, principalmente nas grandes cidades.

Porém, devido à falta de pesquisas, muitas regiões e cidades não possuem dados de qualidade da água voltados aos contaminantes emergentes, uma situação que deve ser mudada, pois segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010) as cidades de médio porte, com menos de 500 mil habitantes são as que mais crescem hoje no Brasil. Muitas dessas cidades crescem sem planejamento urbano

ou sanitário, o que influencia diretamente na qualidade de água desses locais. Por esse motivo é necessário estender as áreas que são alvo desse tipo de pesquisa, para melhor visualização e compreensão da atual situação dos corpos hídricos no Brasil.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a contaminação antrópica na bacia do Alto Tibagi, utilizando três rios urbanos do município de Ponta Grossa (Arroio Olarias, Rio Verde e Arroio Ronda) como base de estudo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar as seguintes características de três rios urbanos da cidade de Ponta Grossa:

- a) Utilizar parâmetros físicos e químicos para caracterizar os ambientes aquáticos estudados;
- b) Avaliar qualitativamente e quantitativamente a presença de matéria orgânica nos corpos hídricos;
- c) Avaliar as concentrações de 23 contaminantes emergentes nos corpos hídricos estudados;
- d) Empregar a cafeína como indicador de poluição antrópica recente nos ecossistemas aquáticos;
- e) Identificar os principais problemas e fragilidades da área estudada;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 QUALIDADE DA ÁGUA E LEGISLAÇÕES PERTINENTES

A legislação ambiental tem como princípio delimitar e regular o uso dos recursos naturais de forma sustentável e viável. As diferentes leis, regulamentos e resoluções da área ambiental surgiram devido à crescente preocupação com a qualidade e a consequente viabilidade do uso desses recursos naturais, entre eles a água. O Brasil possui diversos documentos legais a níveis federal e estadual que regularizam o uso, classificação e despejo de efluentes nos recursos hídricos.

O Decreto nº 24.643/1934, conhecido como Código das Águas, é a primeira regularização específica do uso dos recursos hídricos no Brasil. Além deste decreto, a Lei nº 9.433/97, que institui a Política Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH), é outro importante referencial na questão ambiental, tornando a água um bem de domínio público e uso múltiplo. Também institui que a principal unidade de implementação da PNRH e de gestão hídrica é a bacia hidrográfica, um importante passo para a criação dos Comitês de Bacias Hidrográficas, que podem estabelecer metas de qualidade e instaurar mecanismos de cobrança pelo uso dos recursos hídricos.

Para estabelecer tais metas de qualidade dos recursos hídricos dentro de uma bacia hidrográfica, os Comitês de Bacias geralmente classificam os recursos hídricos de acordo com a Resolução nº 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que é uma referência de diferentes parâmetros que enquadram as águas doces em 5 classes principais, de Classe Especial (água cujas características naturais estão mantidas) até a Classe 4 (mais poluída, podendo ser utilizada apenas para navegação e harmonia paisagística). Entre os parâmetros usados na classificação dos recursos hídricos estão parâmetros físicos e químicos como a turbidez, a concentração de Oxigênio Dissolvido (OD), nutrientes como Fósforo e Nitrogênio e a Demanda Biológica de Oxigênio (DBO).

A legislação brasileira abrange diversas outras substâncias, porém não existe legislação específica ou que regularize concentrações mínimas de contaminantes emergentes presentes nos corpos d'água. A falta de parâmetros e regularizações sobre

os contaminantes emergentes é consequência da recente descoberta e possível quantificação desses compostos e também do pouco entendimento sobre seus efeitos adversos nos organismos.

Mesmo em âmbito internacional os documentos são, na sua maioria, apenas referências quanto às substâncias que devem ser monitoradas, sem estabelecer parâmetros de concentrações máximas permitidas. Uma “*Watch List*” desenvolvida pela União Europeia determina alguns desses contaminantes, entre eles o anti-inflamatório Ibuprofeno, o hormônio Estrona e antibióticos como a Azitromicina e a Eritromicina (CARVALHO et al., 2015).

Na América do Norte existem agências nacionais reguladoras como o *United States Environmental Protection Agency* (EPA) ou o *United States Food and Drug Administration* (FDA) que recentemente proibiu a comercialização de sabonetes e outros produtos antissépticos que contenham o composto antimicrobiano Triclosan. Porém cada estado possui a autonomia de regularizar e monitorar compostos que não tenham sido legislados por nenhuma das agências (FDA, 2016).

3.2 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS

Parâmetros físicos e químicos fornecem informações importantes para a caracterização de um ambiente aquático. A interpretação desses parâmetros auxilia a entender a dinâmica de um ecossistema, consequentemente esses dados também contribuem para avaliar a qualidade da água que é analisada. Parâmetros como oxigênio dissolvido, pH, salinidade, nutrientes, quantidade de matéria orgânica, sólidos, entre outros, são importantes instrumentos para caracterização e controle dos processos que ocorrem dentro de um ecossistema alvo (ESTEVES, 2011).

O oxigênio dissolvido, por exemplo, é um dos parâmetros mais importantes. A sua concentração influencia principalmente a biota, como os peixes. Ademais, as moléculas de oxigênio participam efetivamente da oxidação da matéria orgânica presente na água, assim como de outras reações importantes (ESTEVES; FURTADO, 2011). Esse fato evidencia que, quanto maior a concentração de matéria orgânica lábil na água, menor será a concentração de oxigênio dissolvido, que será consumido na

decomposição da matéria orgânica. O aumento da concentração de matéria orgânica em ambientes aquáticos se deve, entre outras formas, à disposição de esgoto sanitário não tratado na água (CARSTEADT, 2012).

O lançamento irregular de esgoto sanitário também é uma das principais fontes de nutrientes em corpos d'água, assim como atividades agropecuárias. A contribuição dessas duas atividades antrópicas chega a 60% da carga de nutrientes como nitrogênio e fósforo sob diferentes formas em bacias hidrográficas (BLAAS; KROEZE, 2016). A contribuição individual dessas duas atividades pode variar de acordo com as características econômicas e sociais da região. Por exemplo, em áreas mais urbanizadas a contribuição por esgoto sanitário é maior e em áreas rurais as atividades agropecuárias, principalmente o uso de fertilizantes, contribuem de forma mais expressiva para o aporte de nutrientes dentro da bacia hidrográfica (XU et al., 2010).

A urbanização geralmente estimula os ciclos de nutrientes, uma vez que uma maior densidade populacional demanda maior concentração de nutrientes na forma de diferentes produtos. Porém, a reciclagem desses nutrientes não ocorre de forma e velocidade adequadas na maioria das cidades, principalmente devido a sistemas de tratamento de efluentes ineficientes. Nesses casos os corpos d'água, como rios e ambientes costeiros marinhos, são os principais receptores de nutrientes (LIN et al., 2014).

A presença de nutrientes em excesso nos ecossistemas aquáticos, como o nitrogênio e o fósforo, pode acarretar diferentes problemas ao ecossistema. Esses nutrientes estimulam a produção primária, que em excesso pode causar a eutrofização do corpo hídrico, principalmente em ecossistemas lênticos, alterando o equilíbrio do ambiente aquático e prejudicando a biota aquática (RAYMOND et al., 2013).

No caso do nitrogênio, quando lançado por esgotos sanitários, suas principais formas são o nitrogênio orgânico e a amônia, produto final da mineralização do nitrogênio orgânico. Uma vez em meio aquático a amônia é instável, podendo ser convertida ao íon amônio (ESTEVES; AMADO, 2011). Essas são duas formas reduzidas e geralmente são quantificadas e identificadas como nitrogênio amoniacal no meio aquático.

Já as formas oxidadas, o nitrito e o nitrato, geralmente são formadas quando o nitrogênio amoniacal entra em contato com doadores de oxigênio presentes na água ou mesmo com a atmosfera e são oxidados. Quando houver predominância das formas reduzidas, existe a possibilidade de que o foco de poluição esteja próximo ao ponto amostrado. Já a presença das formas oxidadas demonstra que o ambiente está se recuperando de uma provável fonte de poluição (CETESB, 2009).

O ciclo biogeoquímico do nitrogênio envolve muitas etapas e diferentes organismos, contudo o ciclo do fósforo é muito mais simplificado. A principal fonte natural de fósforo são as rochas e solos que possuem altas concentrações de fósforo, assim o fósforo somente se torna disponível para o ambiente em casos de erosão ou *run off*. Porém os esgotos sanitários possuem altas cargas de fósforo, oriundos principalmente de detergentes e agentes de limpeza. A forma mais encontrada de fósforo em águas superficiais é o ortofosfato (CETESB, 2009).

3.3 MATÉRIA ORGÂNICA

O carbono é um dos elementos mais importantes nos ecossistemas, possuindo importante papel no fluxo de energia terrestre, conectando ecossistemas terrestres e aquáticos. Como está presente em todas as moléculas orgânicas e também em compostos inorgânicos, o carbono é um dos elementos mais abundantes do planeta Terra. O carbono pode estar presente em ambientes aquáticos na forma de carbono inorgânico e também nas diferentes formas de matéria orgânica, como o carbono orgânico dissolvido (COD) e o carbono orgânico particulado (COP). A soma das formas inorgânicas e orgânicas é denominada carbono total (CT) (ESTEVES et al., 2011).

A matéria orgânica está presente em todos os tipos de ecossistemas aquáticos e a sua caracterização por meio de análises quantitativas e qualitativas pode ser utilizada como um potente indicador de qualidade da água (CARSTEADT, 2012). A matéria orgânica natural (MON) consiste em uma variedade de compostos de diferentes tamanhos, estruturas e complexidade que podem diferir de acordo com o clima e regime hidrológico da região (SHARP et al., 2006; MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

Dentre os diferentes tipos de matéria orgânica presentes em ambientes aquáticos, a MON pode ser classificada em dois tipos: i) autóctone (ou aquagênica) e ii) alóctone (ou pedogênica). A matéria orgânica autóctone é originada dentro do próprio ecossistema. Suas maiores fontes são a excreção e decomposição de organismos presentes na água, como algas e bactérias. A matéria orgânica natural alóctone é originada fora do ambiente aquático, normalmente oriunda do solo (FILELLA, 2009).

Além da matéria orgânica de origem pedogênica, recentemente outra fonte de matéria orgânica foi classificada como alóctone, a poluição por efluentes sanitários e industriais, que podem contribuir significativamente na quantidade de matéria orgânica dentro dos corpos hídricos, alterando também a qualidade da água. Quando efluentes são despejados nos corpos hídricos sem nenhum tratamento ou são submetidos a um tratamento ineficaz, a concentração de matéria orgânica no ecossistema aquático pode ser alterada, assim como sua composição, provocando desequilíbrio no meio e alterando o ciclo biogeoquímico do carbono (KALSCHEUR et al., 2012; MENG et al., 2013). O fluxograma da FIGURA 1 resume os diferentes tipos de matéria orgânica encontrados no ambiente aquático e suas principais fontes.

A concentração de matéria orgânica alóctone também aumenta de acordo com aspectos físicos, por exemplo, com episódios de chuvas intensas, que arrastam a matéria orgânica do solo para o ambiente aquático (NGUYEN et al., 2010).

A presença de matéria orgânica pode interferir principalmente na quantidade de oxigênio dissolvido disponível na água, uma vez que o oxigênio é consumido na decomposição da matéria orgânica. Também pode interferir na absorção da radiação solar da água, no pH, na complexação de metais, nas reações de fotólise, na associação com diferentes substâncias químicas e pode servir como fonte de carbono para organismos heterótrofos. Portanto identificar as fontes, a concentração e as características da matéria orgânica em um ecossistema aquático é importante, mas também consiste em um desafio pela sua complexidade (WU et al., 2007; MENG et al., 2013).

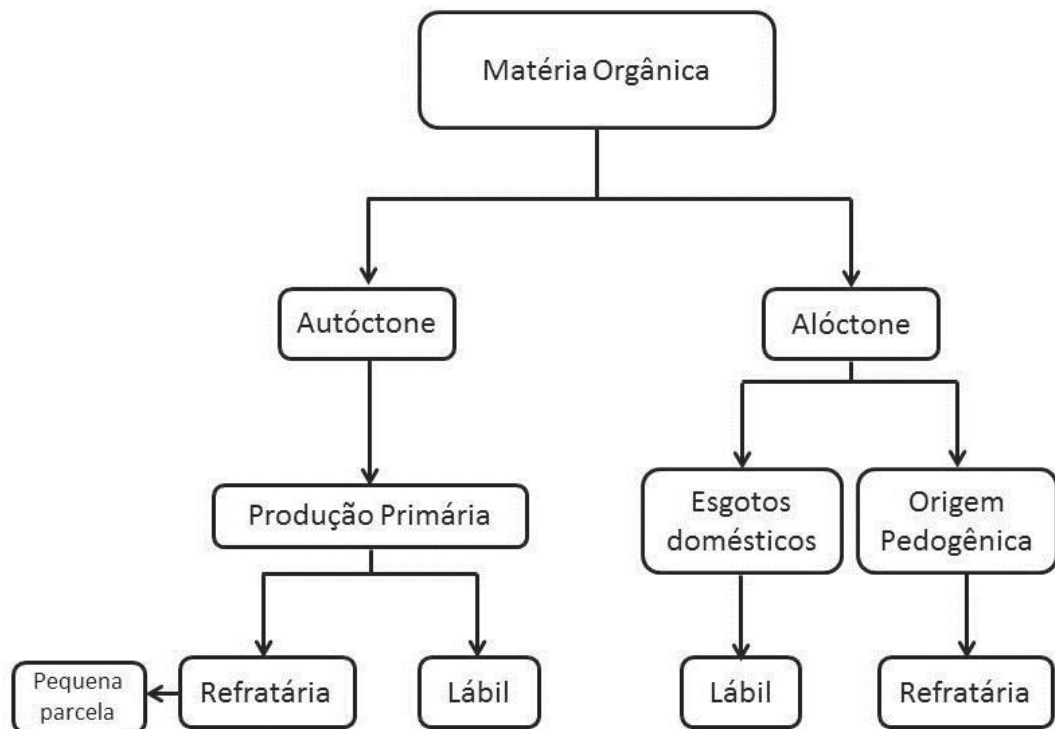


FIGURA 1:FLUXOGRAMA DOS DIFERENTES TIPOS DE MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTES EM AMBIENTES AQUÁTICOS E SUAS FONTES
Adaptado de FILLELA (2009); KALSCHEUR et al. (2012); MENG et al. (2013)

Uma característica importante dos compostos orgânicos, sendo, inclusive, base para a sua classificação, é a facilidade com que os mesmos podem ser degradados no meio aquático. O principal meio de degradação da matéria orgânica em rios é a biodegradação, realizada pelas bactérias. Quanto mais biodisponível é o composto orgânico, mais fácil e rápida é a sua degradação (YANG et al., 2016).

Nesse contexto, a matéria orgânica é classificada em matéria orgânica lábil e matéria orgânica refratária (ou recalcitrante). A matéria orgânica lábil, formada por carboidratos, aminoácidos, peptídeos, proteínas e hidrocarbonetos, é degradada em dias ou semanas. Já a matéria orgânica refratária, formada por ácidos fúlvicos e húmicos, pode levar décadas ou mais para ser decomposta. Características como o grau de humificação, ou seja, o quão complexa é a molécula, permitem identificar a fonte da matéria orgânica (FILELLA, 2009).

O que leva a disparidades no tempo e facilidade de degradação da matéria orgânica são características estruturais das moléculas de compostos orgânicos. Compostos alifáticos tendem a ser mais facilmente degradados e geralmente são caracterizados como compostos lábeis. Já compostos aromáticos são mais resistentes à degradação e são denominados compostos refratários. As estruturas orgânicas foram moldadas pelo modo como a matéria orgânica foi formada, os diversos processos pelos quais os compostos passaram, produzindo características diferentes conforme suas fontes. Portanto, características moleculares como o grau de complexidade da molécula, permitem identificar a fonte da matéria orgânica (PEURAVUORI et al., 2002).

É necessário ressaltar que os diferentes tipos de matéria orgânica devem ser estudados de acordo com o foco do trabalho ou da pesquisa. Por exemplo, estudos sobre tratamento de efluentes e qualidade da água em ambientes urbanos devem ater-se à fração de matéria orgânica que é facilmente degradada (FILELLA, 2009), pois esse tipo de matéria orgânica pode interferir mais rapidamente em outros parâmetros, como o oxigênio dissolvido.

Em corpos aquáticos, a matéria orgânica dissolvida é a mais abundante. Por esse motivo essa fração da matéria orgânica é utilizada para análises. Para obtê-la é necessário filtrar a amostra, utilizando membranas com porosidade de 0,45µm. A análise do carbono orgânico dissolvido (COD) é realizada de diversas formas, empregando análises quantitativas e qualitativas. A espectroscopia na região do ultravioleta visível e a espectroscopia de fluorescência são muito utilizadas para caracterizar o COD (CHIN et al., 1994; NGUYEN et al., 2010; MENG et al., 2013; CARSTEADT et al., 2014; KNAPIK et al., 2014, 2015; YU et al., 2014).

As análises de espectroscopia baseiam-se nas propriedades de absorção e emissão de luz que cada molécula possui. Cada molécula reage de maneira ímpar à exposição de diferentes comprimentos de onda. Os compostos orgânicos possuem capacidade de absorver a energia em um comprimento de onda e emitir energia em um comprimento de onda maior, habilidade essa chamada de fluorescência, quando o composto apresenta fluoróforos. De acordo com os comprimentos de onda que cada composto absorve e emite energia, é possível identificar quais tipos de compostos

estão presentes na molécula e inclusive caracterizar a matéria orgânica presente em amostras de água (CARSTEA, 2012; CARSTEA et al., 2014).

Com a caracterização e identificação das prováveis fontes da matéria orgânica presentes no corpo hídrico, as técnicas de fluorescência e espectroscopia na região do UV-Visível tornam-se ferramentas para o estudo da matéria orgânica. Aliadas a outros parâmetros, como estimativa de nutrientes e análise de micro-organismos como a *Escherichia coli*, essas técnicas são ferramentas de análise de qualidade da água de alta eficiência e custo-benefício (KNAPIK, 2014).

3.3.1 Indicadores

Para a caracterização da matéria orgânica existem diversos indicadores que podem ser utilizados. Esses indicadores baseiam-se em vários parâmetros, como a capacidade de fluorescência de uma molécula, e podem evidenciar características da matéria orgânica lábil ou refratária, alóctone ou autóctone e o tipo de substância húmica (SENESI et al., 1989, WESTERHOFF; ANNING, 2000).

Uma relação muito utilizada é a SUVA₂₅₄. Ela consiste em dividir a absorbância no comprimento de onda de 254 nm obtida no UV-VIS pelo caminho ótico (0,01 m) e pelo COD (em mg L⁻¹). Um valor próximo de 4,4 L mg m⁻¹ indica presença de ácidos fúlvicos e valores próximos a 1,2 L mg m⁻¹ indicam a provável presença de matéria orgânica lábil (WESTERHOFF; ANNING, 2000).

Rostan e Cellot (1995) propuseram utilizar a absorbância no comprimento de onda de 285 nm obtida pelo UV-VIS, dividida pela concentração de COD em L g⁻¹. Valores perto de 20 L g⁻¹ indicam a presença de compostos fúlvicos de origem pedogênica e valores próximos de 10 L g⁻¹ sugerem que a amostra apresenta predominância de compostos alifáticos, ou seja, matéria orgânica lábil.

Aplicando a metodologia da fluorescência, Westerhoff e Anning (2000) utilizam dois indicadores, o *Fluorescence Ratio* (FR) e o *Peak Wavelength* (PW). O FR é uma razão da intensidade de fluorescência dos comprimentos de onda de emissão em 450 nm e 500 nm, excitados em 370 nm. Valores abaixo de 1,2 indicam a presença de

matéria orgânica alóctone e valores acima de 1,8 indicam matéria orgânica proveniente da produção primária ou de esgotos domésticos. O PW é o comprimento de onda onde a máxima intensidade de fluorescência emitida ocorre, quando excitada em 370 nm. Valores abaixo de 450 nm indicam matéria orgânica lábil e valores acima de 450 nm indicam matéria orgânica refratária.

Quanto à varredura 3D e às matrizes e emissão e excitação, os resultados foram analisados conforme as metodologias de Coble (1996) e Carstea (2012), que identificaram bandas que indicam a presença de determinados compostos orgânicos. A banda A ($\lambda_{Ex} = 230$ nm/ $\lambda_{Em} = 400-500$ nm) e C ($\lambda_{Ex} = 300-350$ nm/ $\lambda_{Em} = 400-500$ nm) indicam a presença de substâncias húmicas, bandas T₁ ($\lambda_{Ex} = 290$ nm/ $\lambda_{Em} = 350$ nm) e T₂ ($\lambda_{Ex} = 230$ nm/ $\lambda_{Em} = 350$ nm) a presença de triptofano e a banda B ($\lambda_{Ex} = 230-275$ nm/ $\lambda_{Em} = 310$ nm) a presença de tirosina.

3.4 CONTAMINANTES EMERGENTES NOS CORPOS D'ÁGUA

Contaminantes emergentes são compostos químicos sintéticos ou naturais, cuja existência nas matrizes ambientais não era reportada até recentemente. Pela falta de conhecimento da presença desses compostos nos diferentes compartimentos ambientais, os contaminantes emergentes não eram alvo de monitoramentos ou análises de ecotoxicidade. Porém, após sua descoberta muitos estudos estão sendo realizados para melhor entender as consequências da presença desses compostos no meio ambiente (CARACCILO et al., 2012; DÉVIER et al., 2013; ZARRELLI et al., 2014; GEISSEN et al., 2015).

A maioria dos compostos não possui legislação específica para concentrações ambientais e seus efeitos residuais em diferentes organismos ainda não são completamente conhecidos, o que aumenta o risco para diversos organismos, inclusive seres humanos. Em sua maioria, são compostos farmacêuticos como hormônios (sintéticos e naturais), anti-inflamatórios, antibióticos, antiepiléticos, antidepressivos, β -bloqueadores, antimicrobianos, entre outros. Substâncias como cafeína, nicotina, drogas ilegais, produtos de higiene pessoal e outros também se enquadram nessa definição (IDE et al., 2013; KRAMER et al., 2015; OSAWA et al., 2015).

O emprego destes compostos é em grande escala e possui grande abrangência em diferentes áreas, podendo ser de uso doméstico, hospitalar ou veterinário. Muitos desses compostos são alterados pelo organismo que os consumiu e dele são excretados metabólitos, a maioria desconhecidos e muitos ainda mais tóxicos que o composto original (VALCÁRCEL et al., 2011).

Com o aumento da fabricação e consumo de remédios e compostos químicos pela população, a excreção e descarte inadequado desses produtos transformaram os esgotos domésticos na principal fonte de compostos emergentes nas áreas urbanas (JIANG et al., 2013). Em áreas onde o saneamento básico é ineficaz, esgotos frequentemente lançados *in natura* no solo ou em corpos d'água, contaminam esses ambientes com diversas substâncias.

Além do lançamento irregular de esgotos brutos, estudos mostram que os tratamentos convencionais de efluentes não degradam ou removem com eficácia os compostos emergentes (BASILE et al., 2011; VERLICCHI et al., 2012; IDE et al., 2013; KRAMER, 2016), que permanecem no efluente tratado, cujo destino final é o lançamento em rios, o que torna as ETEs grandes fontes pontuais de compostos emergentes. Uma parcela dos compostos fica retida nos lodos de tratamento, que frequentemente são dispostos no solo. Com a precipitação, esses compostos infiltram ou são arrastados pelo escoamento superficial, atingindo lençóis freáticos e rios (KOMESLI et al., 2015).

Diferentes compostos foram encontrados nos afluentes e efluentes de ETEs e em águas superficiais em estudos recentes em países da Europa, América do Norte, América do Sul e Ásia, em concentrações que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (FROEHNER et al., 2011; LÓPEZ-SERNA et al., 2012; AYDIN; TALINLI, 2013; JIANG et al., 2013). Em estudos recentes sobre a remoção dos compostos nos efluentes das ETEs descobriu-se que a porcentagem de remoção pode variar muito entre os compostos. Por exemplo, compostos do grupo dos anti-inflamatórios possuem boa remoção, em torno de 60%, já antibióticos possuem taxas de remoção próximas a zero (MARTÍN et al., 2012). Além do composto, o tipo de tratamento da ETE e o tempo de detenção do efluente e dos microrganismos utilizados no tratamento também podem influenciar na

remoção dos compostos, como mostra FROEHNER et al. (2011) em estudo onde a cafeína foi removida quase completamente independente do tipo de tratamento aplicado, mas a taxa de remoção de diferentes hormônios variou significativamente. A remoção da cafeína pode estar relacionada com o tempo de meia-vida, que é menor que a dos hormônios.

Quando o efluente das ETEs é lançado nos corpos d'água, a concentração dos compostos emergentes, que no efluente já é na ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, é diluída. Concentrações tão baixas necessitam de diversas etapas e técnicas analíticas para serem detectadas e quantificadas. Por esse motivo existem procedimentos que tem por objetivo pré-concentrar as amostras para possíveis análises.

Uma das técnicas mais utilizadas utilizada na determinação de compostos de interesse em diferentes matrizes é a extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction*, SPE). É uma técnica rápida e seletiva que permite analisar compostos em concentrações muito baixas. Nessa fase o preparo cuidadoso da amostra é muito importante, variando de acordo com as características da amostra e dos compostos de interesse a serem analisados (JARDIM, 2010).

No Brasil alguns estudos foram publicados abordando o tema, porém normalmente se restringem a áreas específicas, principalmente grandes centros urbanos como Rio de Janeiro, Brasília, Curitiba e outros (IDE et al., 2013; SANTANA, 2013; MACHADO et al., 2014; KRAMER et al., 2015; OSAWA et al., 2015; LOPES et al., 2016; MIZUKAWA, 2016). Desta forma, destaca-se a importância de estender esse tipo de pesquisa a outros locais, como centros urbanos de médio porte, que são as cidades que mais crescem e se desenvolvem economicamente no Brasil hoje (IBGE, 2010). Muitas dessas cidades não possuem um sistema de tratamento de efluentes domésticos bem estabelecido e eficiente, situação que pode ser agravada com o crescimento econômico e populacional sem planejamento.

3.4.1 Hormônios sexuais femininos

Hormônios são mensageiros químicos excretados na corrente sanguínea, que transporta esses compostos para órgãos e tecidos, para que possam exercer sua

função. Entre suas funções estão o desenvolvimento e o crescimento do organismo, metabolismo, desenvolvimento dos órgãos sexuais e reprodução. Eles são produzidos em quantidades muito pequenas pelo sistema endócrino, que engloba a glândula pituitária, tireoide, pâncreas, as gônadas masculinas e femininas (testículos e ovários) e outras glândulas menores (USEPA, 1997).

O corpo humano responde rapidamente a pequenas variações na concentração desses hormônios na corrente sanguínea e o desequilíbrio do sistema endócrino pode ter consequências graves. Por esse motivo, para fins médicos, algumas substâncias foram desenvolvidas para imitar os hormônios naturais, como os hormônios sintéticos presentes nas pílulas anticoncepcionais, por exemplo, que inibem a produção dos hormônios sexuais naturais (NORMAN; HENRY, 2015).

Os hormônios sexuais são produzidos a partir de esteróis, principalmente o colesterol, e são excretados na urina ou fezes do organismo que produz ou os consumiu. Por esse motivo podem ser encontrados nos efluentes de ETE ou nos corpos d'água receptores desse efluente e de esgoto doméstico bruto (HAMID; ESKICIOGLU, 2012; QUEIROZ et al., 2012).

Estrona e Estradiol são dois dos estrógenos mais importantes produzidos no corpo humano. São hormônios responsáveis por características secundárias femininas e pelo ciclo ovulatório. O hormônio sintético Etinil-estradiol é sintetizado a partir do Estradiol, adicionando um grupo etinil na posição do C17. Como resultado, o Etinil-Estradiol é um composto muito mais potente e mais resistente à biodegradação (CLOUZOT et al., 2008).

Estudos mostraram que o Etinilestradiol e o Estradiol possuem quocientes de risco ambiental altos, porém o Etinilestradiol tende a ser retido no lodo das ETEs, ocorrendo uma alta remoção no efluente líquido (MARTÍN et al., 2012). Os efeitos dessas substâncias nos organismos presentes nas matrizes ambientais envolvem alterações na taxa de fecundidade, modificações comportamentais como o aumento da agressividade, aumento da incidência de tumores no fígado, gônadas e rins, imposex (desenvolvimento de características sexuais de ambos os sexos) e até reversão sexual (REIS FILHO et al., 2006).

A Progesterona é um hormônio importante, essencial para a manutenção da gravidez, principalmente nas primeiras semanas. Após a ovulação, a Progesterona é produzida em concentrações maiores, sendo responsável pelo crescimento do endométrio uterino (NORMAN; HENRY, 2015). As Progestinas sintéticas, desenvolvidas para imitar a Progesterona são muito utilizadas, principalmente em anticoncepcionais orais, como a minipílula, indicada para mulheres em fase de lactação (FENT, 2015).

A Progesterona é um composto importante do ponto de vista ambiental, porém existem poucas pesquisas relacionadas aos seus riscos ecotoxicológicos. Os poucos estudos realizados mostraram que a Progesterona tende a se acumular nos organismos aquáticos, diminuir as taxas de fecundação e reprodução e afetar a diferenciação de sexo em diferentes espécies de peixes (DEQUATTRO et al., 2012; LIANG et al., 2016).

3.4.2 Anti-inflamatórios e analgésicos

Os anti-inflamatórios são drogas não-esteroides consumidas frequentemente pela população, pois em muitos países não é necessária prescrição médica para a sua compra e ingestão. Esses compostos estão frequentemente presentes no ambiente aquático com concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, por serem consumidos por animais e humanos (JIANG et al., 2013). Vários compostos dessa classe foram estudados em matrizes ambientais. Dentre os compostos, destacam-se os seguintes fármacos: Diclofenaco, Ibuprofeno, Paracetamol (Acetaminofeno), Ácido Acetilsalicílico (AAS), Ácido Salicílico (AS), Naproxeno e o Cetoprofeno, foco de estudo desta pesquisa.

Esses compostos possuem características semelhantes e provocam efeitos similares nos organismos pelos quais são ingeridos. Sua principal ação é inibir a ciclooxigenase, uma enzima que biosintetiza prostaglandinas. Esse mecanismo é estimulado quando o organismo sofre uma lesão, causando inflamação e dor. Uma vez que a ciclooxigenase é inibida a inflamação e dor diminuem (VANE; BOTTING, 1998).

O Ibuprofeno, popularmente conhecido como Advil em muitos países, possui duas formas, os isômeros R (inativo) e S (ativo). A sua degradação é lenta quando exposto à luz solar, podendo levar vários dias para se degradar completamente. Porém, a presença de matéria orgânica, principalmente ácidos fúlvicos, diminui o tempo de

degradação do Ibuprofeno consideravelmente (JACOBS et al., 2011; VULAVA et al., 2016).

Heckman et al (2007) realizou um estudo de toxicidade crônica com a espécie *Daphnia magna* durante 14 dias. Em seu experimento o Ibuprofeno apenas é letal em altas doses, porém afetou significativamente a reprodução da espécie em doses menores. Outras espécies também foram utilizadas nos estudos toxicológicos. A espécie *Danio rerio*, o Zebrafish, apresentou maior mortalidade de embriões e menor nascimento de larvas quando expostas a concentrações de Ibuprofeno na ordem de µg/L, concentrações que são normalmente encontradas em rios de áreas urbanas. As larvas que nasceram expostas ao Ibuprofeno apresentaram tamanho consideravelmente menor, comparadas com as larvas do grupo de controle (DAVID; PANCHARATNA, 2009).

O Diclofenaco, muito consumido no Brasil, possui duas formas, a sódica e a potássica. Sua degradação é muito rápida, principalmente devido à ação da luz solar. O seu tempo de meia vida segundo estudos é de 9,6 horas e após 24 horas no ambiente sua concentração se reduz a 14% da concentração inicial (POIRIER-LARABIE et al., 2016). Apesar de sua rápida degradação o Diclofenaco é um dos anti-inflamatórios mais tóxicos. Sua LC₅₀, concentração letal para 50% dos indivíduos em testes de toxicidade, é comparativamente menor a de outros anti-inflamatórios para diversas espécies, além de ser teratogênico (BRANDHOF; MONTFORTS, 2010; ISLAS-FLORES et al., 2013; CHAE et al., 2015).

O Paracetamol, remédio muito indicado para combater febres, está presente em altas concentrações em pesquisas realizadas no Brasil (KRAMER et al., 2015; LOPES et al., 2016). Suas vias no ambiente são diversas, podendo ocorrer adsorção ao sedimento, hidrólise, oxidação, fotodegradação e outros. O composto inalterado não é tóxico, porém seus metabólitos, principalmente devido à fotodegradação, podem apresentar toxicidade (KAWABATA et al., 2012).

O AAS frequentemente é degradado dentro do organismo pelo qual foi consumido e por esse motivo os seus metabólitos são excretados e frequentemente são encontrados em ecossistemas aquáticos. O seu metabólito mais conhecido, o Ácido

Salicílico (AS) é eficientemente removido em ETEs, com remoções próximas a 99% (MARTÍN et al., 2012).

O Naproxeno é um anti-inflamatório utilizado no tratamento de várias doenças crônicas, como artrose e artrite reumatoide e inflamações como tendinite e bursite. A sua degradação em ambientes naturais é lenta e sua meia-vida é calculada em 27 dias, mas apenas é degradado completamente após 44 dias (GRENNI et al., 2013). O composto não apresenta efeitos significativos de toxicidade aguda, porém diversos estudos relataram possíveis efeitos crônicos nas espécies pesquisadas (ISIDORI et al., 2005; STANCOVÁ et al., 2015).

O Cetoprofeno é um anti-inflamatório, analgésico e antipirético indicado no tratamento de fraturas, luxações, gota, reumatismo e outros processos e lesões. Por ser um medicamento indicado para situações mais graves, ele é menos consumido pela população se comparado à outros compostos como Diclofenaco ou AAS. Testes ecotoxicológicos utilizando o Cetoprofeno provocaram estresse oxidativo na espécie *Danio rerio* (DINIZ et al., 2015) e também inibiu a produção de nitrito na bactéria *Nitrosomonas europaea*, que oxida o nitrogênio amoniacal (WANG; GUNSCH, 2011).

3.4.3 β -bloqueadores

A hipertensão arterial sistêmica (HAS) é caracterizada por níveis elevados e constantes de pressão arterial. Essa condição está associada ao risco de eventos cardiovasculares fatais e não fatais, como o infarto do miocárdio e falência de órgãos como rins. As doenças cardiovasculares são as principais causas de morte e internação no Brasil, em decorrência da falta de prevenção e controle da doença (SBC, 2010a).

A principal forma de controle da hipertensão é a ingestão de anti-hipertensivos, associados a uma boa dieta, restrição de tabaco e álcool e a prática de exercícios físicos. Os anti-hipertensivos mais utilizados são os β -bloqueadores. O consumo desses remédios está aumentando nas últimas décadas, conforme a população se conscientiza da importância de acompanhar periodicamente a sua pressão arterial. No Brasil os β -bloqueadores de primeira geração são os anti-hipertensivos mais utilizados, principalmente pelo baixo custo (BRACARENSE et al., 2010).

No presente trabalho são estudados os β -bloqueadores Propranolol, Nadolol (ambos de primeira geração) e Metoprolol (segunda geração). Os três fármacos são biodisponíveis e móveis no meio ambiente, além de serem resistentes à hidrólise, possuindo um tempo de meia-vida nos corpos d'água maior do que 1 ano, o que é considerado extenso (MASZKOWSKA et al., 2014a).

O Propranolol é um β -bloqueador não seletivo utilizado em tratamentos de hipertensão, arritmias cardíacas e tremores, não sendo indicado para casos emergenciais. Devido a suas propriedades é indicado para crianças. Normalmente é associado a outros agentes anti-hipertensivos, como diuréticos (BRASIL, 2010; SBC, 2010).

O Nadolol é indicado para arritmias, enxaquecas, hipertensão e hipertireoidismo. Porém não é mais fabricado no Brasil desde 2009 (o consumo do medicamento continuou até os estoques acabarem).

O Metoprolol é um β -bloqueador cardiosseletivo de segunda geração, utilizado para casos de hipertensão, angina, arritmia cardíaca, enfarte do miocárdio e insuficiência cardíaca (BRASIL, 2010).

Os β -bloqueadores de primeira e segunda geração não são indicados em pacientes com histórico de doenças respiratórias, pois podem provocar broncoespasmos. Também podem acarretar intolerância à glicose, aumentando casos de diabetes e provocando problemas de elevação de colesterol (SBC, 2010b).

Quanto aos efeitos ecotoxicológicos dos β -bloqueadores Nadolol, Metoprolol e Propranolol, os estudos realizados apontaram que efeitos agudos, como mortalidade, somente ocorrem em concentrações mais altas que as encontradas em ambientes naturais, não apresentando riscos preocupantes. Apenas Propranolol e Metoprolol são considerados perigosos ($10 < LC_{50} > 100 \text{ mg L}^{-1}$) para organismos aquáticos (STANLEY et al., 2006; MASZKOWSKA et al., 2014b). Porém quando existem β -bloqueadores e reguladores lipídicos em uma mesma amostra a mortalidade aumenta, portanto a associação desses compostos pode ser considerada muito tóxica (HERNANDO et al., 2004).

3.4.4 Reguladores lipídicos

Reguladores lipídicos são consumidos com o objetivo de reduzir níveis de colesterol e triglicerídeos (ácidos graxos) em pacientes. Esses medicamentos são associados a dietas e exercícios físicos com a finalidade de diminuir riscos cardíacos e complicações causadas por diabetes. Segundo Santos et al. (2010) os reguladores lipídicos são um dos grupos de fármacos mais frequentemente detectados em ambientes aquáticos.

Um dos principais tipos de reguladores lipídicos são os fibratos, derivados do ácido fíbrico. Eles aceleram a eliminação de VLDL (*very low density lipoprotein*, que é produzido no fígado) e auxiliam a redução de triglicerídeos. Nesta pesquisa são quantificados dois compostos do grupo fibrato, o Fenofibrato e o Gemfibrato.

O Gemfibrato possui meia-vida de aproximadamente 15 horas em ambientes aquáticos naturais (LIN; REINHARD, 2005). Quanto a seus efeitos ecotoxicológicos, o Gemfibrato possui ação inibitória em comunidades microbianas. Os efeitos foram observados em apenas 3 horas de exposição ao composto (GRENNI et al., 2013). O Gemfibrato também é um provável desregulador endócrino, causando reduções nas concentrações de testosterona encontradas na espécie de peixe *Carassius auratus*, o popular peixinho dourado (MIMEAULT et al., 2005).

O Fenofibrato é um composto muito encontrado em águas superficiais e efluentes de ETE. Além do composto original, o seu metabólito, o ácido fenofíbrico também é encontrado (STUMPF et al., 1999). A principal forma de degradação desses compostos é a fotodegradação. Os produtos formados pela fotodegradação desses compostos podem causar efeitos de mutagênese e toxicidade em espécies estudadas (ISIDORI et al., 2005).

3.4.5 Produtos de Higiene Pessoal

Os produtos de higiene pessoal, ou *personal care products* (PCPs) são compostos presentes em sabonetes, loções, cremes, pastas de dente, perfumes, protetores solares, shampoos e até condicionadores. Esses compostos podem ser desinfetantes, antimicrobianos, fragrâncias, conservantes e filtros de proteção solar

ultravioleta (BRAUSCH; RAND, 2011). Essas substâncias foram desenhadas para uso externo, ao contrário de analgésicos e outros medicamentos. Por não serem de uso tópico os PCPs não são ingeridos, possuem uma absorção baixa e não sofrem alterações metabólicas (TERNES et al., 2004). São compostos facilmente disponíveis e são encontrados frequentemente em esgotos e águas superficiais (PECK, 2006). Neste estudo foram analisados antimicrobianos (Triclosan) e conservantes (Parabenos).

3.4.5.1 *Triclosan*

O Triclosan, também conhecido como Irgasan, é um éter bifênol que possui alta solubilidade. É um antimicrobiano de amplo espectro cuja ação é exterminar bactérias ou diminuir o seu crescimento. Possui também funções antifúngicas e antivirais. É muito utilizado na composição de sabonetes, antitranspirantes e como conservante de diversos produtos, diminuindo a velocidade de degradação dos materiais utilizados (APUA, 2011).

O Triclosan (TCS) é um dos compostos orgânicos mais detectados em águas residuais (KOLPIN et al., 2002; SANTOS et al., 2016). Também é encontrado diluído em águas superficiais, ou seja, está presente em pequenas concentrações, que muitas vezes não são letais para bactérias. A frequente exposição de um organismo a concentrações subletais de um composto pode desencadear mecanismos que tornem o organismo resistente a esse composto. Uma das maiores preocupações em relação ao TCS é a provável resistência a antimicrobianos adquirida pelas bactérias, consequência da frequente exposição das mesmas ao TCS (YAZDANKHAH et al., 2006).

O TCS sofre fotodegradação em ambientes aquáticos, sendo suas principais causas a radiação solar e a presença de cloro livre. Existem quatro fotoprodutos identificados da fotodegradação do TCS, exibidos na FIGURA 2. Muitos desses compostos são ainda mais tóxicos do que o composto original, como as dioxinas (KLIEGMAN et al., 2013).

Quanto à remoção de TCS por ETEs, estudos mostraram que um sistema aeróbio, como o lodo ativado, pode remover aproximadamente 75% do TCS do

efluente. Por apresentar um custo mais alto e ser um tratamento mais demorado, o lodo ativado não é frequentemente utilizado no Brasil em grande escala (CHEN et al., 2011).

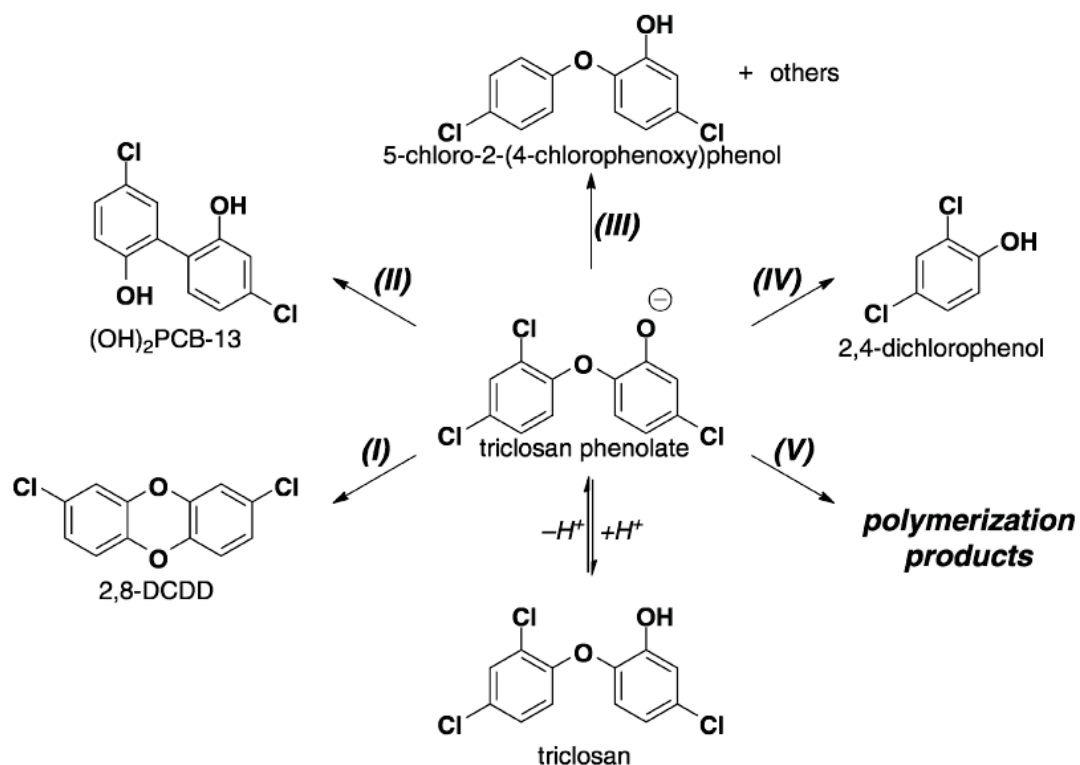


FIGURA 2: TRICLOSAN E SEUS SUBPRODUTOS

Fonte: KLIEGMAN ET AL, 2013

Vários estudos de toxicidade foram realizados com o TCS. O grupo trófico que apresentou respostas mais sensíveis foram as algas (BRAUSCH; RAND, 2011). Outras espécies mais complexas como minhocas da espécie *Eisenia fetida* apresentaram 100% de mortalidade em apenas 24 horas de exposição a altas concentrações de TCS. Em concentrações menores o TCS provocou perda de peso e de coloração nos organismos (GILLIS et al., 2016).

3.4.5.2 Parabenos

Parabenos (ou para-hydroxybenzoatos) são ésteres do ácido para-hidróxibenzóico e são compostos sintéticos. Todos os compostos desse grupo possuem a mesma estrutura, apenas diferem no tamanho do radical alquila. Eles podem ser classificados em dois grupos, Parabenos de cadeia curta (Metilparabeno e Etilparabeno) e os de cadeia longa (Propilparabeno, Isopropilparabeno, Butilparabeno, Isobutilparabeno e Benzilparabeno (SONI et al., 2005; HAMAN et al., 2015).

Assim como o Triclosan, os parabenos são utilizados na indústria cosmética e alimentícia como conservantes e antimicrobianos. Podem ser encontrados em antitranspirantes, protetores solares, condicionadores, cremes, pomadas, enlatados, molhos, alimentos em conserva e outros. Normalmente mais de um parabeno é usado em um mesmo produto, ou é utilizado associado a outros tipos de conservantes, para ampliar a faixa de proteção de micro-organismos.

Parabenos possuem alta eficiência contra bactérias gram-positivas, leveduras e bolores, porém produzem poucos efeitos sobre vírus, microbactérias e priões. Esses compostos são muito utilizados por serem estáveis, mesmo em uma grande variação de pH e seus custos de produção são baixos. Seu nível de toxicidade para humanos é considerado baixo e é um composto aprovado pela agência americana *Food and Drug Administration* (FDA) (SONI et al., 2005; BLEDZKA et al., 2014).

Por serem compostos sintéticos e utilizados principalmente por humanos, o esgoto bruto e o efluente de ETEs foram considerados as principais fontes de parabenos nas matrizes ambientais. Porém, as ETEs não eliminam completamente os parabenos, que não são degradados e não ficam adsorvidos ao lodo. Os efluentes de ETEs chegam a apresentar até 4000 ng L⁻¹ de parabenos (YU et al., 2011) e por possuírem concentrações tão altas, o despejo de efluentes tratados influencia nas concentrações desses compostos nos corpos hídricos.

A mudança na concentração de diferentes parabenos nos pontos à montante e à jusante de ETEs é perceptível nas análises, tanto na água como no sedimento. Os parabenos são moderadamente solúveis em água, porém quanto menor o tamanho da

molécula, maior é a solubilidade em água. O coeficiente de partição óleo-água é inversamente proporcional à solubilidade em água (VIGLINO et al., 2011; HAMAN et al., 2015).

Estudos sugerem que os parabenos são possíveis desreguladores endócrinos, afetando a produção de hormônios (testosterona), a quantidade de esperma e consequentemente a reprodução (OISHI, 2002). Recentemente foi descoberto que parabenos são absorvidos e acumulados em tecidos de diferentes animais, como fígado, músculo, rins e até cérebro (XUE; KANNAN, 2016).

Além de causar efeitos negativos em ambientes aquáticos os parabenos podem causar consequências também em seres humanos. Em 2004 uma pesquisa que afirmava a relação entre a concentração de parabenos e tumores de mama provocou grande discussão (DARBRE et al., 2004). Parabenos estão presentes em antitranspirantes, cremes hidratantes e outros produtos que são aplicados diretamente na pele das axilas e região peitoral, o que aumentaria o risco e a incidência desses tumores.

Pesquisas recentes confirmaram essa relação, encontrando um ou mais parabenos em 99% (158 de 160 amostras) de tecidos com células cancerígenas (BARR et al., 2012). Outra pesquisa afirma que concentrações pequenas de parabenos estimulam o crescimento e a divisão de células cancerígenas, mas a combinação de 5 ou mais parabenos acelera ainda mais o crescimento e a divisão de células (CHARLES; DARBRE, 2013).

Os parabenos analisados neste trabalho foram o Metilparabeno, Etilparabeno, Propilparabeno, Butilparabeno e Benzilparabeno.

3.4.6 Cafeína

A cafeína é um dos produtos mais consumidos no mundo. Os países que não conseguem produzir, por não possuírem características de clima e solo adequadas, importam de outros países. A cafeína é encontrada em diversas espécies vegetais, como o guaraná, cacau e o próprio café. É usada como estimulante e está presente em

bebidas, alimentos e até medicamentos. O café é altamente biodisponível, o corpo humano o absorve quase totalmente e é metabolizado no fígado, porém cafeína pode causar dependência e o seu uso em altas doses e abstinência podem causar irritação, tremores, arritmia, palpitação, depressão e ansiedade (POHLER, 2010). A cafeína (1,3,7-trimethylpurina-2,6-diona) é uma molécula ao mesmo tempo hidrofílica e lipofílica, ou seja, ultrapassa facilmente membranas e barreiras biológicas (OESTREICH-JANZEN, 2016).

Alguns estudos reportaram que a toxicidade de cafeína, testada em várias espécies, é pequena. As concentrações letais de cafeína são muito altas, não encontradas em corpos d'água (MOORE et al., 2008; ZARRELLI et al., 2014). Apesar disso, a cafeína é um dos compostos mais encontrados em águas superficiais (KOLPIN et al., 2002; METCALFE et al., 2003).

As grandes concentrações de cafeína encontradas em águas superficiais são devidas, principalmente, ao seu extenso uso e consumo humano. Como a cafeína geralmente não tem origem natural no meio, a presença de cafeína indica possíveis alterações antrópicas no meio. Hoje a ocorrência de cafeína em amostras de água é utilizada principalmente como indicador eficaz da presença de esgotos domésticos na água (SILVA et al., 2014; CANTWELL et al., 2016; JAMES et al., 2016), embora a não ocorrência de cafeína não indique necessariamente o contrário, sendo necessário avaliar outros parâmetros e características do corpo d'água e do local em que o mesmo se encontra (IDE et al., 2013).

A meia-vida da cafeína em águas naturais depende de vários fatores, variando entre 5 e 23 horas (BRADLEY et al., 2007). Isso torna a cafeína um eficiente indicador de poluição antrópica recente, como a poluição por esgotos domésticos não tratados. O uso da cafeína aliada a outros parâmetros, como os nutrientes N-amoniaco e Ortofosfato produzem dados importantes para a caracterização do local estudado e para a avaliação da qualidade da água analisada.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Nesse capítulo serão apresentadas as características da área de estudo e dos pontos amostrados (Item 4.1) com o objetivo de auxiliar na caracterização e posterior discussão dos resultados. Também serão detalhados os processos de coleta e amostragem (Item 4.2) e as análises que foram realizadas nas amostras coletadas (Itens 4.3, 4.4 e 4.5).

4.1 ÁREA DE ESTUDOS

Os pontos amostrados estão localizados na cidade de Ponta Grossa, situada no segundo planalto paranaense, na região natural dos Campos Gerais. O município de Ponta Grossa possui uma área de 2.054,732 km² e uma população de 311.611 habitantes, segundo o censo de 2010 realizado pelo IBGE, o que torna Ponta Grossa o quarto maior município do estado do Paraná em número de habitantes (IBGE, 2010).

O clima da região, segundo a classificação de Köppen, é Cfb, clima temperado, com temperaturas médias entre 18° e 22°, possuindo invernos frios e verões frescos. Esse tipo de clima não possui uma estação seca definida, ou seja, apresenta uma boa distribuição de chuvas durante todos os meses do ano. A precipitação média anual está entre 1600 a 1800 mm (FRANÇA, 2002).

O solo da região é caracterizado como latossolo vermelho distrófico (BHERING et al., 2008). São solos porosos, apresentam potencial de degradação por erosão, com altos teores de óxidos de ferro e alumínio e não apresentam elevada fertilidade.

A cidade de Ponta Grossa apresenta processo de urbanização desordenado, com ocupações em terrenos íngremes e em nascentes de rios, possuindo relevo peculiar, bastante acidentado. A área central da cidade, que apresenta ocupação urbana acentuada, está localizada no alto topográfico da cidade. Essa conformação propicia o início de 12 bacias hidrográficas urbanas, que se dispersam em direção aos bairros e vilas, totalizando 170 km de arroios em áreas urbanas (ROGALSKI, 2011). A cidade está inserida em duas grandes bacias hidrográficas: a bacia hidrográfica do Rio

Tibagi (81% de seu território) e a bacia hidrográfica do Rio da Ribeira (19% do seu território).

A bacia hidrográfica do Rio Tibagi possui 24.712 km² e atravessa o estado do Paraná. Suas nascentes estão situadas na região de Ponta Grossa e a foz do rio está localizada no norte do estado, onde desemboca no Rio Paranapanema, que faz a divisa dos estados de São Paulo e Paraná. Cerca de 50 municípios estão inseridos na bacia hidrográfica do Rio Tibagi, entre eles municípios como Londrina, Ponta Grossa, Tibagi, Telêmaco Borba e outros, que possuem grande importância econômica para o estado do Paraná (PINESE, 2002). A bacia hidrográfica do Rio Tibagi está apresentada na FIGURA 3.

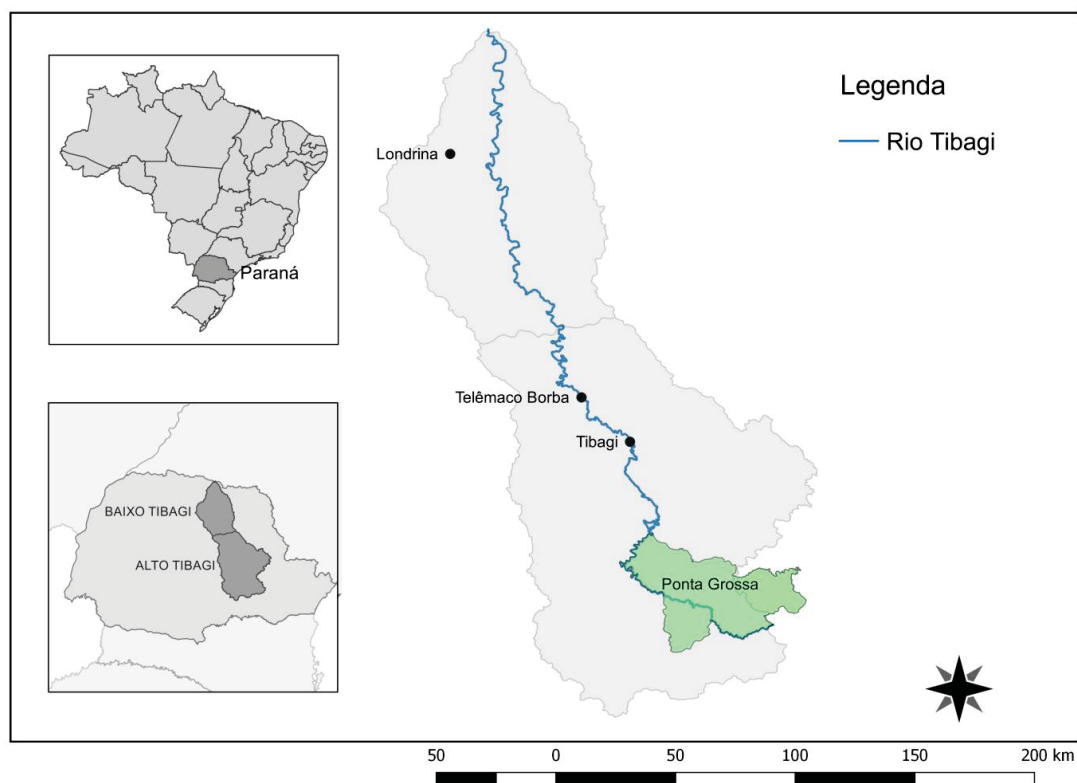


FIGURA 3: LOCALIZAÇÃO DA CIDADE DE PONTA GROSSA DENTRO DA BACIA DO RIO TIBAGI

Ponta Grossa está localizada na bacia do Alto Tibagi, abrigando algumas de suas nascentes. A bacia do Alto Tibagi possui muitas unidades de conservação, o que

a inclui entre as bacias hidrográficas com maiores áreas protegidas e maiores percentuais de áreas de remanescentes vegetais (IPARDES, 2013). Somente no município de Ponta Grossa existem o Parque Estadual de Vila Velha, o Parque Municipal Mata Boca da Ronda, o Parque Municipal Chácara Dantas e duas Reservas Particulares do Patrimônio Nacional (RPPNs).

A bacia do Alto Tibagi é uma das bacias do estado do Paraná que mais possui terras destinadas à agricultura, sendo essa a principal atividade econômica da bacia, associada à pecuária. Porém a bacia do Alto Tibagi está desenvolvendo-se economicamente nos últimos anos. Cidades como Ponta Grossa e Telêmaco Borba têm recebido um grande número de indústrias, causando um aumento na demanda hídrica. O número de indústrias é tão expressivo em relação ao número de habitantes que a demanda hídrica industrial já é maior do que a demanda doméstica na bacia (IPARDES, 2013).

Apesar do desenvolvimento econômico recente da bacia hidrográfica, a bacia do Alto Tibagi possui muitos problemas. É uma região com muitas desigualdades sociais, altos índices de analfabetismo e mortalidade infantil. Outra grande preocupação é a quantidade de doenças causadas pelo saneamento ambiental inadequado, superiores a média estadual (IPARDES, 2013), o que justifica o aumento de pesquisas e estudos sobre a qualidade das águas da região.

Quanto ao saneamento ambiental, atualmente a cidade de Ponta Grossa possui 8 Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), coletando 81% do esgoto originado da área urbana. A ETE Rio Verde trata a maior quantidade de esgoto, cerca de 40% do total, já as outras duas principais ETES, a ETE Ronda e a ETE Olarias tratam juntas 28% do esgoto da cidade. No total, as três ETES recebem e realizam o tratamento de quase 70% dos efluentes domésticos captados da cidade de Ponta Grossa (ÁGUAS PARANÁ, 2015).

Segundo dados da SANEPAR, no ano de 2015 existiam 106.111 unidades residenciais sendo atendidas pela coleta de esgoto. Levando em consideração economias comerciais, industriais e do poder público, esse número sobe para 114.867 unidades (IPARDES, 2017). A TABELA 1 apresenta o tipo de tratamento, a capacidade

de tratamento e a vazão de efluente tratado que as três ETEs mencionadas lançam nos respectivos corpos hídricos.

TABELA 1: TIPO DE TRATAMENTO, CAPACIDADE E LANÇAMENTO DE EFLUENTES DAS TRÊS PRINCIPAIS ETEs DE PONTÁ GROSSA

ETE	Tratamento	Vazão Máxima de Projeto (L/s)	Lançamento (L/s)
Rio Verde	Gradeamento grosseiro, gradeamento médio, desarenador, 3 RALFs, lagoa de estabilização	210	164,08
Ronda	Gradeamento grosseiro, gradeamento médio, desarenador, 2 RALFs, lagoa de estabilização	140	61,50
Olarias	Gradeamento grosseiro, gradeamento médio, desarenador, 1 RALF, lagoa de estabilização	70	41,33

Fonte: CRUZ (2014) e ÁGUAS PARANÁ (2015)

A ETE Rio Verde está localizada na bacia do Rio Pitangui, afluente do Rio Tibagi. O efluente tratado é despejado no Rio Verde, o principal tributário do Rio Pitangui, que por sua vez é tributário do Rio Tibagi (FONSECA, 2014). Já a ETE Olarias e a ETE Ronda despejam o efluente tratado nos arroios de respectivo nome, que possuem suas nascentes na área central da cidade.

4.1.1 Pontos Amostrados

Como as ETEs são importantes fontes pontuais de nutrientes e compostos emergentes, o Rio Verde, o Arroio Olarias e o Arroio Ronda foram escolhidos para delinear esse estudo. Os três rios são classificados como rios de Classe 3, com alguns trechos classificados como Classe 4, de acordo com a Resolução nº 357/05 do CONAMA, segundo a proposta de enquadramento do Plano da Bacia do Rio Tibagi. O documento também relata que a ETE Rio Verde, a ETE Olarias e a ETE Ronda estão sobrecarregadas e a diluição nos rios em que são lançados os efluentes das ETEs é insuficiente. Essas características deterioram ainda mais a qualidade dos rios. Existem projetos e propostas para aumentar a capacidade das ETEs, mas por enquanto estão em avaliação (ÁGUAS PARANÁ, 2015).

Os pontos amostrais foram escolhidos levando em consideração características como a localização do centro urbano e a localização das ETEs. Alguns pontos possuem

maiores distâncias entre si por dificuldades de locomoção e de aproximação do rio, devido a linhas de trem, propriedades particulares e outros impedimentos. Ao todo, existem 11 pontos amostrais nessa pesquisa, 4 pontos no Arroio Ronda, 4 pontos no Arroio Olarias e 3 pontos no Rio Verde, como mostram a FIGURA 4 a seguir.

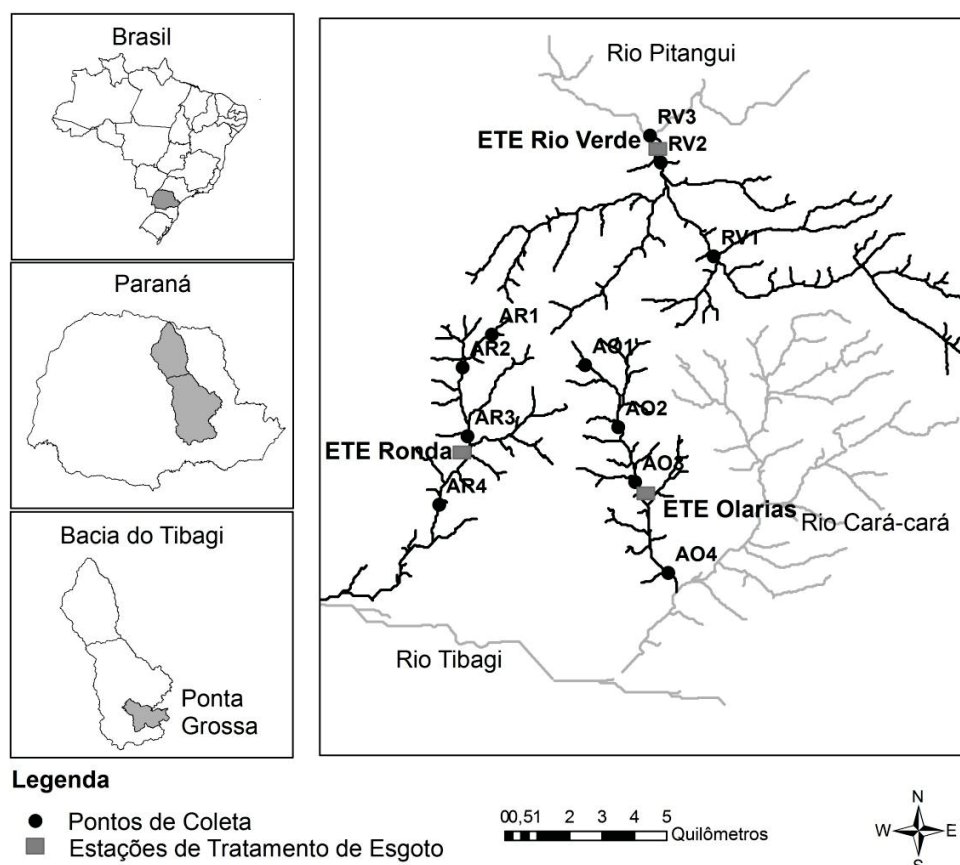


FIGURA 4: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS E ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO DA ÁREA ESTUDADA NA CIDADE DE PONTA GROSSA

O Arroio Ronda é tributário direto do Rio Tibagi, porém o Arroio Olarias é afluente do Rio Cará-Cará, tributário do Rio Tibagi. Já o Rio Verde, como mencionado anteriormente, é afluente do Rio Pitangui, que por sua vez é tributário do Rio Tibagi.

Na TABELA 2 estão apresentadas algumas características dos pontos amostrados, como suas coordenadas, a altitude de cada ponto, a distância de um ponto a outro e a área de drenagem de cada ponto dentro da bacia hidrográfica respectiva.

TABELA 2: DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE COLETA, SUAS COORDENADAS, ALTITUDES E ÁREA DE DRENAGEM

Rios	Ponto	Coordenadas		Altitude (m)	Distância (m)	Área de drenagem (km ²)
Arroio Olarias	AO1	25°06'07.21"S	50°08'57.21"W	851,30	0	0,81
	AO2	25°07'11.50"S	50°08'18.80"W	817,77	2530	10,60
	AO3	25°07'51.15"S	50°07'58.91"W	810,15	4000	24,59
	AO4	25°09'21.92"S	50°07'39.75"W	797,66	7020	50,09
Rio Verde	RV1	25°04'22.80"S	50°06'33.80"W	866,85	0	36,68
	RV2	25°02'46.96"S	50°07'43.84"W	845,51	4550	113,04
	RV3	25°02'19.27"S	50°07'41.92"W	843,68	5730	191,57
Arroio Ronda	AR1	25°05'41.00"S	50°10'42.30"W	832,10	0	1,33
	AR2	25°06'15.83"S	50°11'10.20"W	815,34	1580	7,48
	AR3	25°07'19.04"S	50°11'02.65"W	800,40	3690	39,53
	AR4	25°08'21.38"S	50°11'38.66"W	796,13	6270	45,68

Fonte: Google Earth

Pela tabela observou-se que as áreas de drenagem dos pontos do Arroio Olarias e do Arroio Ronda são semelhantes, caracterizando-se como bacias hidrográficas de pequeno porte. Já o Rio Verde apresenta áreas de drenagem muito maiores, porém seus pontos são menos influenciados pelo centro urbano de Ponta Grossa. Essas características podem ter grande influência nos dados de qualidade da água.

A distância entre os pontos também pode influenciar nos resultados da qualidade da água, principalmente em pontos de coleta à jusante de ETEs. Se a coleta for realizada muito próxima à ETE, na zona de depuração do efluente, os dados de qualidade da água podem não representar o real efeito da ETE no corpo hídrico.

4.1.1.1 Arroio Olarias

No Arroio Olarias foram escolhidos quatro pontos para amostragem da qualidade da água. O ponto AO1, próximo à nascente do Arroio Olarias, está localizado em área urbana, com ocupações irregulares no seu entorno, presença de resíduos e rejeitos no entorno e dentro do corpo hídrico. A mata ciliar consiste em plantas de pequeno porte e gramíneas em uma faixa muito pequena, podendo ocorrer erosão.

O ponto AO2 é localizado em uma obra de abertura e construção de via urbana. Não existem residências no entorno do ponto, porém a construção da via causou um aporte e revolvimento de solo, além da retirada da mata ciliar.

O ponto AO3 está localizado à montante da ETE, com a mata ciliar preservada, apesar de existirem muitos resíduos e rejeitos no local. Existem algumas casas próximas ao ponto, mas não estão localizadas no entorno do arroio.

O ponto AO4 é o ponto à jusante da ETE Olarias. Esse ponto está localizado em área próxima à rodovia, em uma área mais industrial e menos urbana. No seu entorno é possível observar também plantações, o que pode interferir na qualidade da água. A vazão nesse ponto é consideravelmente maior do que a vazão nos pontos anteriores, como é possível observar pela FIGURA 5.



FIGURA 5: FOTOS DOS PONTOS AMOSTRADOS NO ARROIO OLARIAS

Apesar do ponto AO4 estar inserido em uma área com plantações, a mata ciliar do ponto AO4 existe, porém sua metragem não está dentro da legislação.

4.1.1.2 Rio Verde

No Rio Verde foram escolhidos três pontos para a coleta de amostras de água. O Rio Verde é um rio com extensão e área de drenagem maior do que o Arroio Olarias e o Arroio Ronda. Porém, para a coleta de amostras de água no Rio Verde foram escolhidos apenas três pontos, devido à dificuldade de acesso ao rio, principalmente por uma estrada férrea estar localizada ao lado do Rio Verde em boa parte de seu curso. As fotos dos pontos do Rio Verde estão apresentadas na FIGURA 6



FIGURA 6: FOTOS DOS PONTOS AMOSTRADOS NO RIO VERDE

A ocupação urbana do Rio Verde está localizada principalmente do lado esquerdo do Rio Verde. O ponto RV1 está localizado no início da intensificação ocupação urbana, com pouca mata ciliar no seu entorno.

O ponto RV2 está localizado à montante da ETE Rio Verde e apesar de possuir mata ciliar no seu entorno, a mesma está cheia de resíduo e rejeitos, como sacolas plásticas, como é possível visualizar na FIGURA 6.

O ponto RV3 é o ponto localizado à jusante da ETE Rio Verde. Sua mata ciliar é bem preservada, porém existe muitos resíduos e rejeitos na margem do rio, comprometendo a qualidade da água.

4.1.1.3 Arroio Ronda

O Arroio Ronda está localizado à Oeste do Arroio Olarias, e no seu percurso foram escolhidos também quatro pontos para coleta de amostras de água. O ponto AR1 fica localizado na saída de um parque municipal, o Parque Municipal Mata Boca da Ronda. Porém, assim que a delimitação do parque acaba já existem ocupações irregulares, inclusive no entorno do ponto AR1.

O ponto AR2 está localizado em uma área de população carente, também com ocupações irregulares no seu entorno. A vazão nos dois primeiros pontos do Arroio Ronda (AR1 e AR2) é baixa, como é possível ver na FIGURA 7.



FIGURA 7: FOTO DOS PONTOS AMOSTRADOS NO ARROIO RONDA

O ponto AR3 está localizado ao lado da rodovia, com grande movimentação de carros e caminhões. É o ponto à montante da ETE Ronda, localizado a poucos metros da ETE. Durante a segunda coleta realizada (C2) estava ocorrendo a construção de

uma pequena ponte no local de coleta, com a presença de um forte odor, possivelmente de esgoto. A mata ciliar no entorno do ponto AR3 é escassa.

O ponto AR4, à jusante da ETE Ronda, está localizado ao lado de uma aglomeração de casas, separada do centro urbano da cidade. Porém a mata ciliar do Arroio Ronda é bem preservada, desde a ETE até o ponto de coleta AR4.

4.1.2 Mapa de densidade demográfica de Ponta Grossa

O mapa de densidade demográfica de Ponta Grossa foi construído a partir de dados do último censo do IBGE, realizado no ano de 2010. Para isso, a área de cada setor censitário da cidade de Ponta Grossa foi calculada e com os dados do número de habitantes de cada setor, fornecidos pelo IBGE, foi calculada a densidade demográfica. Utilizou-se o *software* ArcGis 10.1 para tratar os dados e confeccionar o mapa ilustrado na FIGURA 8. Os rios estudados foram adicionados ao mapa para melhor localização e visualização da área de estudos.

Na cidade, muitos setores censitários apresentam uma densidade demográfica de 0-18 hab/ha, principalmente os afastados do centro urbano da cidade de Ponta Grossa, que apresenta diversos setores censitários com densidade demográfica de 43-70 hab/ha a 71-248 hab/ha.

No Arroio Ronda e Olarias, as nascentes dos rios estão localizadas em áreas com maiores densidades demográficas, em torno de 43-70 hab/ha, já a foz do Arroio Ronda e Arroio Olarias estão inseridas em áreas com densidade demográfica de 0-18 hab/ha.

No Rio Verde, enquanto na margem esquerda existem setores com densidade demográfica de 71 a 248 hab/ha na margem direita a densidade demográfica é quase na sua totalidade de 0 a 18 hab/ha (FIGURA 8).

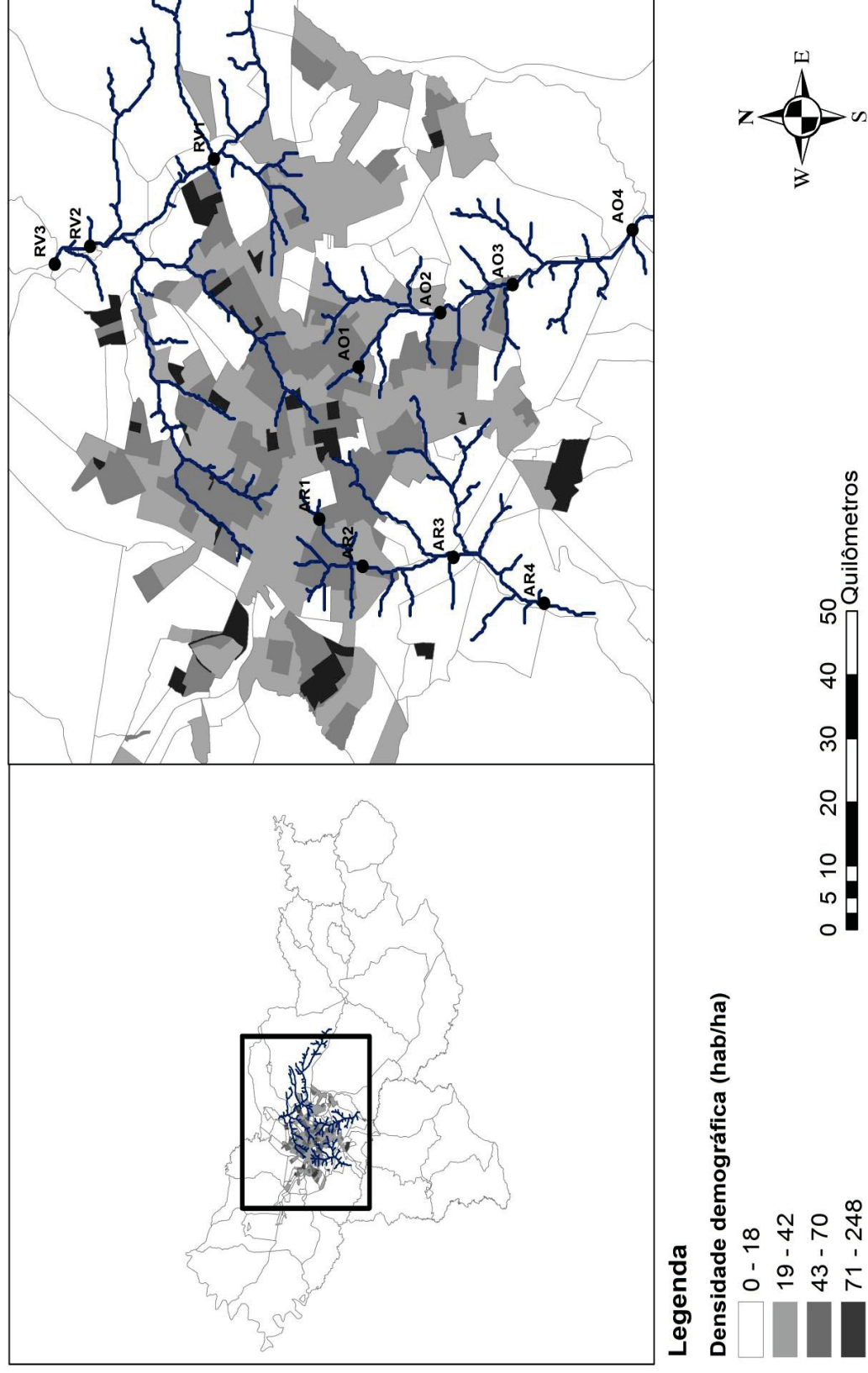


FIGURA 8: DENSIDADE DEMOGRÁFICA DA CIDADE DE PONTA GROSSA POR SETOR CENSITÁRIO
Adaptado de IBGE(2010)

4.2 AMOSTRAGEM

As amostras foram realizadas trimestralmente, com o objetivo de estudar a sazonalidade do ambiente e avaliar diferentes aspectos climáticos e antropogênicos. O cronograma de amostragem consta na TABELA 3:

TABELA 3: CRONOGRAMA DE COLETAS

Coleta	Data
C1	08/12/2015
C2	28/03/2016
C3	27/06/2016
C4	28/09/2016

As amostras de água foram coletadas com o auxílio de uma garrafa do tipo Van Dorn de 5 Litros. As amostras de água destinadas às análises cromatográficas foram armazenadas em garrafas tipo âmbar previamente descontaminadas com solução de detergente Extran 5% v/v e solvente de limpeza, calcinados a 450°C, visando a descontaminação dos frascos.

Amostras destinadas à análise de nutrientes foram armazenadas em garrafas PET descontaminadas previamente com ácido clorídrico (HCl) 5% v/v. As amostras foram mantidas em caixas térmicas com gelo até chegarem ao laboratório.

As análises laboratoriais, principalmente as de contaminantes emergentes, foram realizadas imediatamente após a chegada das amostras ao laboratório. As análises foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA), localizado no campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, na sede Ecoville, na cidade de Curitiba.

As análises foram divididas em análises físicas, químicas, análises da matéria orgânica presente na água e análises cromatográficas líquidas e gasosas, com o objetivo de quantificar os contaminantes emergentes presentes na água.

4.3 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Em campo foi analisado o pH, a temperatura, o oxigênio dissolvido (OD), a condutividade, a salinidade, o potencial redox e a turbidez. Estes parâmetros foram determinados empregando-se a sonda multiparâmetro marca Hanna e a análise de turbidez foi realizada empregando o turbidímetro da marca Hanna.

As análises químicas descritas a seguir, realizadas nas amostras de água coletadas, foram baseadas nas metodologias descritas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998) e estão apresentadas resumidamente na TABELA 4. Todas as amostras são filtradas em membranas de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm para as análises descritas.

TABELA 4: PARÂMETROS QUÍMICOS ANALISADOS

Parâmetro	Método	Nome Método	Comprimento de onda (nm)	Cor apresentada
N-amoniacal	4500-NH ₃ F.	Fenato	640	Azul-claro
Nitrito	4500- NO ₂ ⁻	Colorimétrico	530	Rosa avermelhado
Nitrato	4500-NO ₃ ⁻ E.	Redução do cádmio	530	Rosa avermelhado
Ortofosfato	4500-P E.	Ácido Ascórbico	880	Azul-escuro

Fonte: APHA (1998)

A concentração de nitrito foi determinada pelo método colorimétrico, assim como o nitrato, contudo o nitrato é analisado pelo método da redução do cádmio, no qual a amostra passa por uma coluna de cádmio para que todo o nitrato (NO₃⁻) seja reduzido a nitrito (NO₂⁻), aplicando-se então o método colorimétrico do nitrito. O valor encontrado anteriormente na análise de nitrito foi descontado da concentração encontrada de nitrato, obtendo assim a real concentração de nitrato presente na amostra.

Já a concentração de nitrogênio amoniacal foi determinada pelo método colorimétrico do fenato, composto que é produzido devido a adição de fenol na amostra.

O ortofosfato foi determinado pelo método do ácido ascórbico, com adição de molibdato (APHA, 1998).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

As parcelas de amostras destinadas para os seguintes procedimentos foram filtradas com membrana de acetato de celulose 0,45 µm, visando analisar apenas a fração dissolvida da matéria orgânica.

4.4.1 Carbono Orgânico Dissolvido

Os recipientes usados nesta análise foram frascos de vidro na cor âmbar, que evitam a penetração da luz solar e diminuem a possibilidade de fotodegradação da matéria orgânica. Os recipientes foram calcinados previamente para eliminar qualquer contaminação por matéria orgânica.

As amostras (aproximadamente 50 mL) foram acidificadas a um $\text{pH} \leq 2$ com ácido sulfúrico concentrado (P.A.). Para a acidificação eram adicionados 0,5% do volume da amostra de ácido sulfúrico concentrado. Essa etapa tem por objetivo cessar a atividade bacteriana, que consome matéria orgânica e também eliminar o carbono inorgânico presente na amostra. Após a acidificação as amostras devem ser analisadas em até 2 dias se mantidas refrigeradas a 4°C (WESTERHOFF; ANNING, 2000) e em até 6 meses se forem congeladas.

A análise de carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada em um analisador de carbono orgânico total (COT) da marca Shimadzu. A determinação do carbono total foi feita pelo método da combustão em alta temperatura (680°C).

4.4.2 Espectroscopia Molecular

A espectroscopia molecular está dividida entre espectroscopia na região do ultravioleta e visível e espectroscopia de fluorescência.

4.4.2.1 Ultravioleta e Visível

As análises da absorbância na região do ultravioleta visível (UV-VIS) foram realizadas com um espectrofotômetro Cary 50 da marca Varian, no modo varredura. As leituras foram realizadas nos comprimentos de onda de 200 a 600 nm. Água ultrapura foi utilizada como branco para corrigir o sinal. Utiliza-se uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico (WESTERHOFF; ANNING, 2000).

4.4.2.2 Fluorescência

A emissão de fluorescência molecular foi determinada no equipamento Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, utilizando uma cubeta de quartzo multifacetada de 1 cm de caminho óptico, com todos os lados translúcidos. Foram obtidos espectros de emissão com excitação em 314 nm e 370 nm. Os espectros de varredura sincronizada foram obtidos com excitação de 200 nm a 600 nm com $\Delta\lambda = 18\text{nm}$. A voltagem utilizada para a leitura foi 900 V. A varredura 3D foi realizada em velocidade de 9600 nm/min. Água ultrapura foi utilizada como branco para controlar o sinal analítico.

A intensidade do pico Raman da água ultrapura foi utilizada para normalizar possíveis mudanças no sinal das fluorescências. Os espectros das amostras foram subtraídos do espectro da água ultrapura e normalizados (divididos) pelo COD de cada amostra (AZEVEDO et al., 2008).

Para a construção de matrizes de excitação e emissão (MEE) foram utilizados os espectros de excitação e emissão nos comprimentos de onda de 200 nm a 600 nm, ambos com intervalo de 5 nm. Os dados obtidos foram normalizados pela concentração de COD.

As matrizes de excitação e emissão são formadas com o auxílio do *software* Origin e a identificação e o cálculo de intensidade máxima dos picos foi feito utilizando o *software* Excel. Os picos A, B, C T1 e T2 foram identificados de acordo com as metodologias propostas por Coble (1996) e Carstea (2012), conforme mostrado na FIGURA 9, na página a seguir.

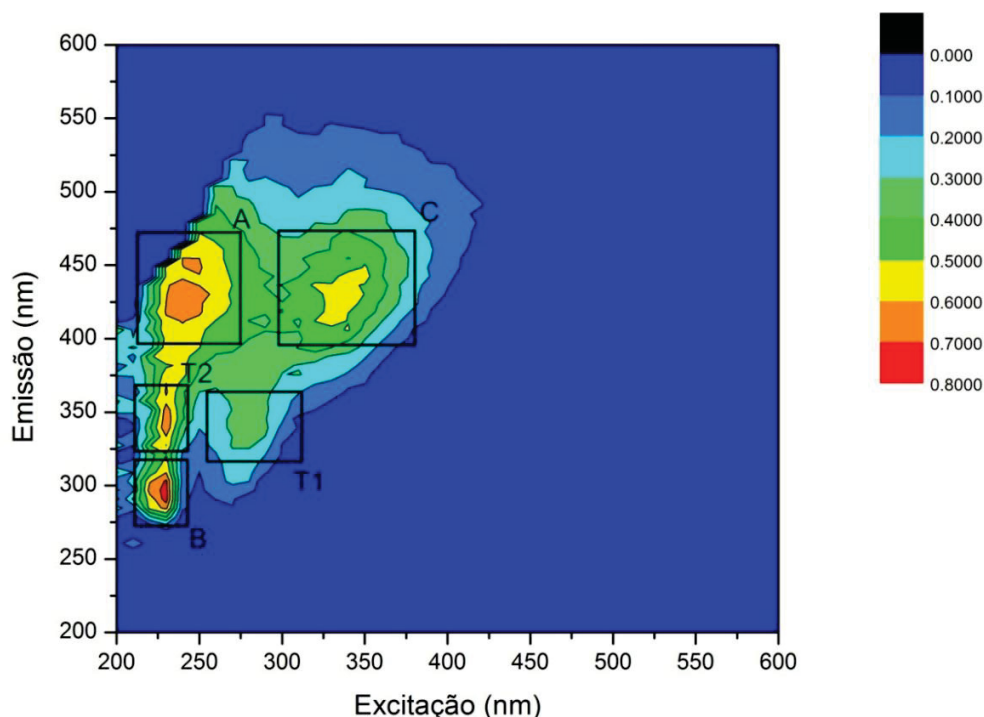


FIGURA 9: EXEMPLOS E LOCALIZAÇÃO DOS PRINCIPAIS PICOS DE MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTES NA MEE NOS COMPRIMENTOS DE ONDA ESTUDADOS

Os picos A e C, que indicam a presença de matéria orgânica refratária e os picos T1, T2 e B, que indicam a presença de matéria orgânica lábil, foram identificados em cada matriz e sua intensidade máxima foi calculada.

4.5 ANÁLISES DE CONTAMINANTES EMERGENTES

As análises de contaminantes emergentes necessitam de várias etapas analíticas, com o objetivo de estabilizar os compostos estudados. Isso se deve ao fato de que muitos compostos não são estáveis e se decompõem rapidamente. Apesar dessa característica, muitos compostos que se decompõem rapidamente também são muito tóxicos, o que explicaria a importância de quantificá-los. Além disso, as amostras devem ser pré-concentradas, pois são encontradas em baixas concentrações, ($\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}) no meio ambiente.

Os seguintes padrões analíticos certificados, da marca Sigma Aldrich, foram utilizados: AS, AAS, Diclofenaco, Ibuprofeno, Paracetamol, Naproxeno, Cetoprofeno,

Nadolol, Metoprolol, Propranolol, Gemfibrato, Fenofibrato, Metilparabeno, Etilparabeno, Propilparabeno, Butilparabeno, Benzilparabeno, Triclosan, Estradiol, Etinilestradiol, Estrona, Progesterona, Cafeína e o derivatizante BSTFA (1% TMCS). Esses compostos foram escolhidos pela disponibilidade e pelo seu grande consumo no Brasil.

As soluções de estoque padrão foram preparadas em Metanol, com uma concentração de 100 mg mL^{-1} e armazenadas a -4°C para melhor conservação. Um mix das soluções estoque foi preparado a cada coleta para a elaboração da curva de calibração.

Os solventes utilizados no preparo das amostras e nas análises cromatográficas (metanol, hexano, acetato de etila, acetonitrila e acetona) possuem grau UV/HPLC.

As seguintes metodologias foram baseadas em Ide (2014) e Mizukawa (2016).

4.5.1 Extração em fase sólida

Para a análise cromatográfica um litro de amostra de cada ponto foi filtrado em membrana de acetato de celulose $0,45 \mu\text{m}$ e acidificado com $\text{HCl } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$ até apresentar $\text{pH} \leq 3$. Para a etapa de extração em fase sólida cartuchos contendo 1000 mg de C18 da marca Chromabond®, com capacidade de 6 mL foram utilizados. Os cartuchos foram previamente condicionados com 6 mL de cada um dos seguintes solventes: hexano, acetona, metanol e água ultrapura ($\text{pH } 3$).

As amostras filtradas e acidificadas passam pelos cartuchos a um fluxo de 6 a $8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ em um manifold acoplado a uma bomba a vácuo. Os cartuchos foram secos à vácuo no manifold. Quando completamente secos, os cartuchos foram eluídos com 6 mL de acetonitrila e 6 mL de acetona. Os 12 mL de solvente foram rotaevaporados a 40°C e o conteúdo reconstituído em 1 mL de acetonitrila, pré-concentrando a amostra inicial (1000 mL) 1000 vezes. A amostra foi armazenada em frascos *vials* para a análise por HPLC-DAD. Para a análise em GC-MS/MS é necessário ainda derivatizar a amostra.

4.5.2 Derivatização

Para a análise em GC-MS/MS (Cromatografia Gasosa Massa/Massa) os compostos devem ser voláteis e estáveis em altas temperaturas. Alguns compostos analisados possuem baixa volatilidade, por este motivo foram derivatizados após a extração.

Uma parcela de 200 µL da amostra (após passar pelos processos de filtração, acidificação, eluição, rotaevaporação e reconstrução) foi evaporada em *inserts* a 35°C. Após a evaporação 50 µL do derivatizante BSTFA (1%TMCS) foi adicionado ao *insert* contendo a amostra. A amostra foi aquecida a 60°C por 30 minutos para a reação e então 150 µL de acetato de etila foi adicionado como solvente.

4.5.3 Análise Cromatográfica

Após passar pelas etapas de extração em fase sólida e a derivatização (quando necessário), as amostras devem ser analisadas por cromatografia. Foram utilizados dois tipos de análise cromatográfica, a High Performance Liquid Chromatography (HPLC, ou CLAE na sigla em português) e a Gas Chromatography (GC ou CG na sigla em português).

As análises HPLC-DAD foram realizadas em um cromatógrafo Agilent modelo 1260, bomba quaternária 600 bar, equipado com coluna de octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com 5 µm de diâmetro de partícula, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. Utilizou-se detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260.

As análises GC-MS/MS foram realizadas utilizando um sistema Agilent modelo 7890A, acoplado a um sistema de espectrometria de massa triplo quadrupolo modelo 700 com amostrador automático Agilent CG sampler 80. As análises foram realizadas em uma coluna capilar de sílica HP-5Msi (30m 0,25 mm e 0,25 µm de espessura do filme interno).

Os compostos analisados são divididos em três metodologias. Fármacos 1 e Fármacos 2, ambas realizadas por HPLC-DAAD e uma metodologia que utiliza o GC-MS/MS. Na TABELA 6 a seguir constam os compostos que cada metodologia engloba e as respectivas referências:

TABELA 5: ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Método	Compostos	Referência
Fármacos 1 HPLC-DAAD	Paracetamol, Diclofenaco, Ibuprofeno	Mizukawa (2016)
Fármacos 2 HPLC-DAAD	AS, AAS, Naproxeno, Cetoprofeno, Estradiol, Ethinilestradiol, Estrona, Progesterona, Cafeína	Ide (2014)
GC-MS/MS	Metilparabeno, Etilparabeno, Propilparabeno, Butilparabeno, Benzilparabeno, Gemfibrato, Fenofibrato, Triclosan, Metoprolol, Nadolol, Propranolol	Mizukawa (2016)

Todos os procedimentos descritos acima estão demonstrados em forma de fluxograma na página seguinte, na FIGURA 10.

Como as concentrações encontradas dos compostos são muito pequenas foram aplicados dois conceitos chamados de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ). O LD é a menor concentração de um composto passível a ser detectada. E o LQ é a menor concentração na qual é possível quantificar um composto com precisão e sensibilidade. Se a concentração do composto estiver entre o LD e o LQ significa que ele foi detectado, porém não pode ser quantificado.

As fórmulas utilizadas para o cálculo do LD e LQ são variáveis, porém a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) recomenda que as seguintes fórmulas sejam utilizadas, pelo método sinal/ruído:

$$LD = \frac{3.S}{IC} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{10.S}{IC} \quad (2)$$

em que S é o desvio padrão da resposta no intercepto com o eixo y (amostras branco) e IC é a inclinação da curva analítica. É necessário a realização de pelo menos 3 ensaios para o cálculo de LD e LQ.

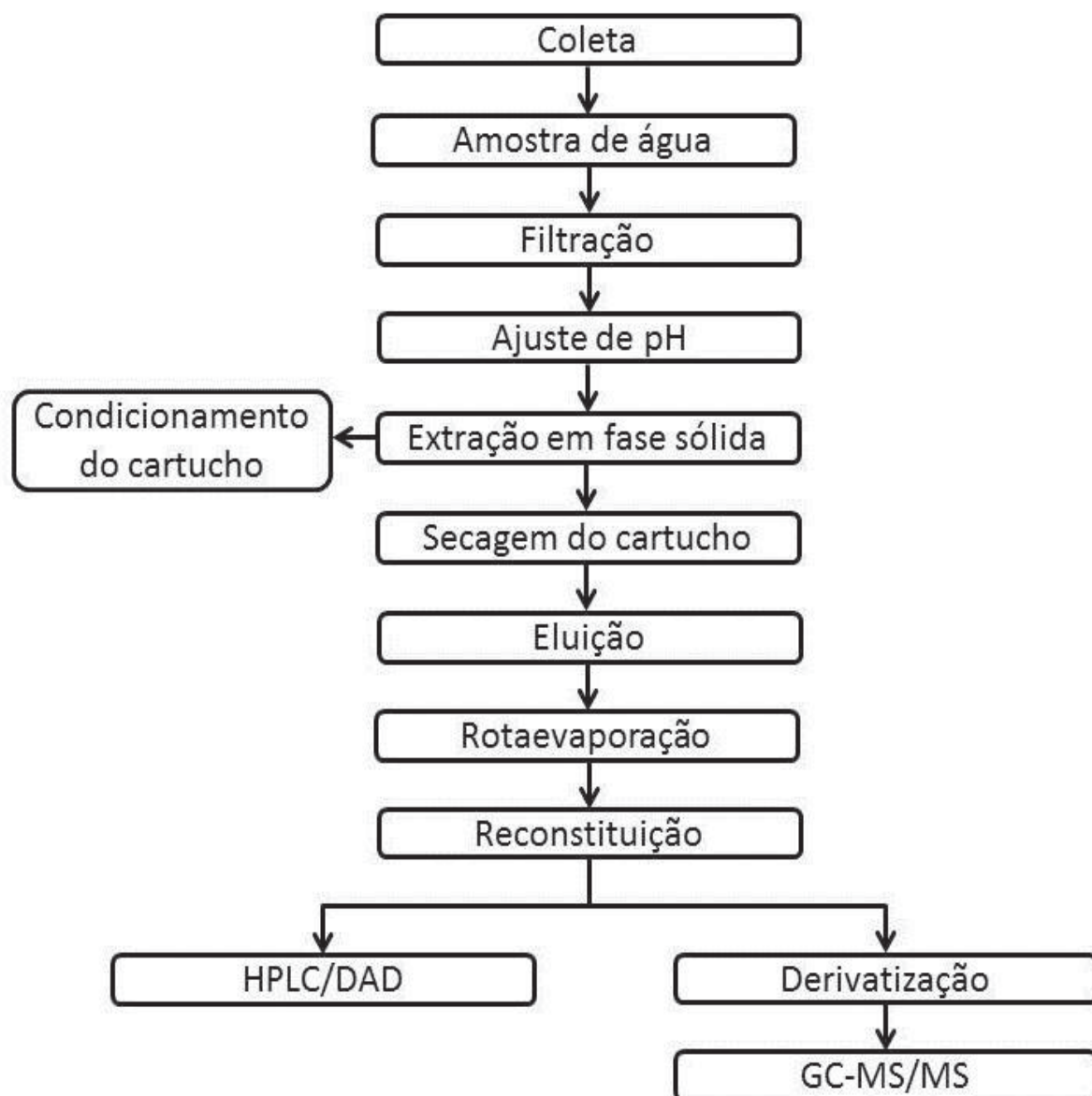


FIGURA 10: FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão apresentados e discutidos na sequência em que foram apresentadas suas metodologias. Primeiramente, são apresentados os comentários iniciais, no item 5.1, mostrando as precipitações que ocorreram no período no qual foram realizadas as quatro coletas. Após, são apresentados os resultados físicos e químicos no item 5.2, a caracterização da matéria orgânica no item 5.3 e por fim os resultados encontrados na quantificação dos compostos emergentes, apresentados no item 5.4

5.1 COMENTÁRIOS INICIAIS

O clima é um elemento importante que influencia nos mais variados processos que ocorrem no meio ambiente. Nos ecossistemas aquáticos diversos fatores influenciam nas características do ambiente aquático, assim como nas diferentes reações químicas que ocorrem dentro desse ecossistema, como na degradação de compostos.

Outro importante exemplo dessa influência são as precipitações intensas, que podem causar a entrada de substâncias e materiais externos para o ecossistema aquático, como a matéria orgânica de origem pedogênica. Intensas precipitações podem causar também a diluição de compostos presentes nos ecossistemas aquáticos, como é o caso dos contaminantes emergentes. Por esse motivo é importante acompanhar tais variáveis climáticas quando ocorre um monitoramento do ambiente aquático.

O clima da região, caracterizado como Cfb, não possui nenhuma estação seca e apresenta uma boa distribuição de precipitações ao longo do ano. Porém, como é possível notar na FIGURA 11, no inverno as precipitações ocorrem com menor intensidade e volume.

A seguir, na FIGURA 11, estão representadas as precipitações que ocorreram no período de Novembro de 2015 a Julho de 2016 na cidade de Ponta Grossa e as indicações de quando foram realizadas as coletas nesse período.

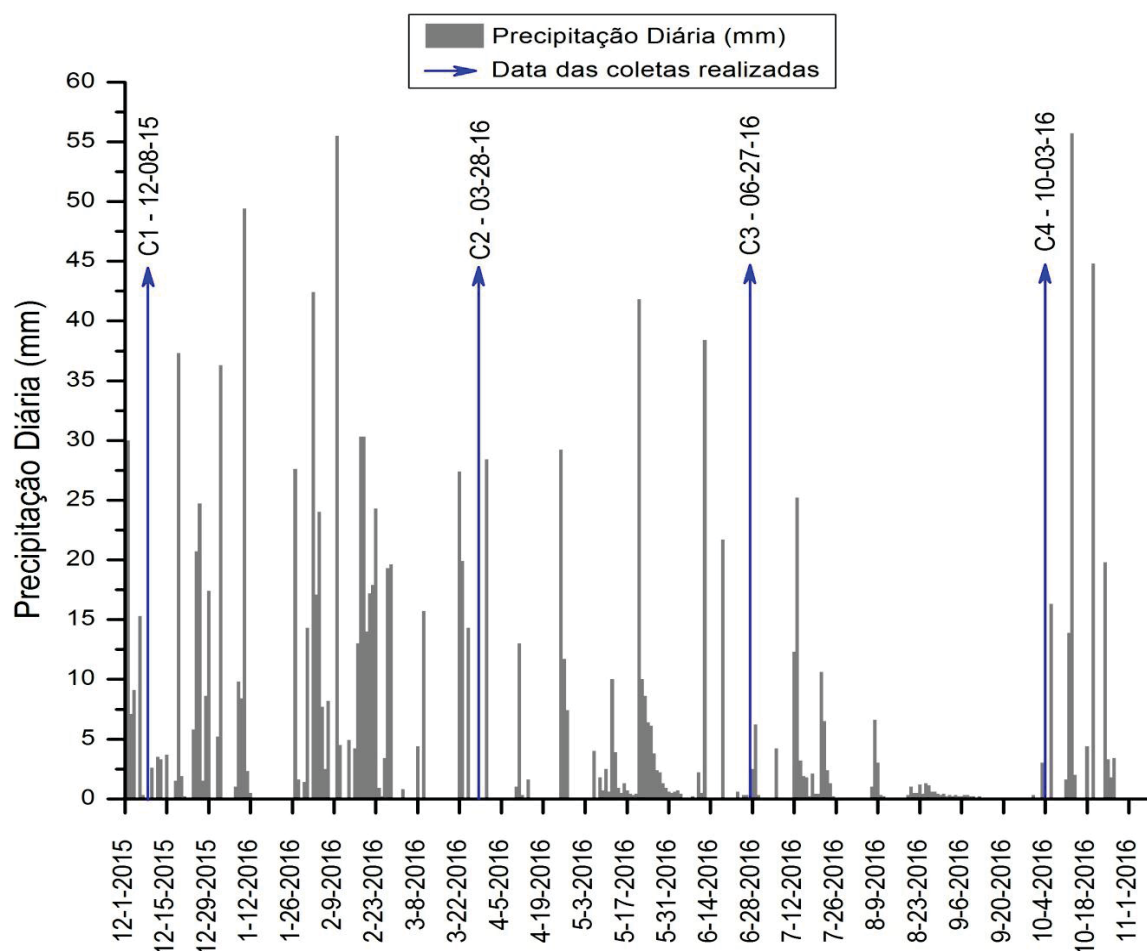


FIGURA 11: PRECIPITAÇÕES DIÁRIAS - ESTAÇÃO AUTOMÁTICA 25125008 DE PONTA GROSSA

Fonte: IAPAR (2016)

A primeira coleta, realizada na data 08/12/15, ocorreu após um longo período de frequentes chuvas intensas causadas pelo fenômeno *El Niño*. No dia da coleta 1 (C1) não ocorreram precipitações, porém nos 3 dias anteriores da coleta houve um acúmulo de precipitações de 15,7 mm. Na segunda coleta (C2) a frequência e intensidade das chuvas dos últimos 3 meses já havia diminuído consideravelmente.

No dia na qual a terceira coleta (C3) foi realizada ocorreu uma pequena precipitação de 0,1 mm. A quarta coleta (C4) ocorreu após um período de menor intensidade e frequência de precipitações, típico dos meses de inverno. No dia da coleta C4 ocorreu uma precipitação de 3 mm, porém não houve precipitação enquanto a coleta estava sendo feita. Dados os dados apresentados, a primeira coleta provavelmente foi a mais influenciada por fatores climáticos.

5.2 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

As análises de parâmetros como nutrientes e oxigênio dissolvido podem auxiliar na possível identificação de poluição antrópica, assim como confirmar se a poluição ocorreu recentemente ou há mais tempo. Outra possibilidade é inferir se o ambiente está se recuperando de algum desequilíbrio, por meio do grau de oxidação dos compostos analisados. Um importante exemplo disso é a utilização do N-amoniacal (composto no estado reduzido, indicando poluição recente) e do nitrito e nitrato (compostos em estado oxidado, indicando que a poluição ocorreu há mais tempo e o ambiente pode estar se recuperando).

5.2.1 Oxigênio Dissolvido

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) possui boas correlações com outros parâmetros e características dos corpos d'água, como os nutrientes e a matéria orgânica. Uma vez presentes no ambiente aquático esses compostos interagem de acordo com a sua disponibilidade, fazendo parte de reações de oxidação, redução e degradação contínuas (ESTEVES, 2011).

Um exemplo são as reações de oxidação das diferentes formas do Nitrogênio e a degradação da matéria orgânica, que consomem grandes quantidades do oxigênio que está dissolvido na água, diminuindo a concentração de OD nos corpos hídricos, o que pode prejudicar o equilíbrio do ecossistema. Por esse motivo o oxigênio dissolvido (OD) é um dos principais parâmetros nas análises de qualidade da água, utilizado em diferentes legislações ambientais, como a Resolução CONAMA nº 357/05.

Na FIGURA 12 estão apresentadas as concentrações de OD determinadas nos pontos amostrados.

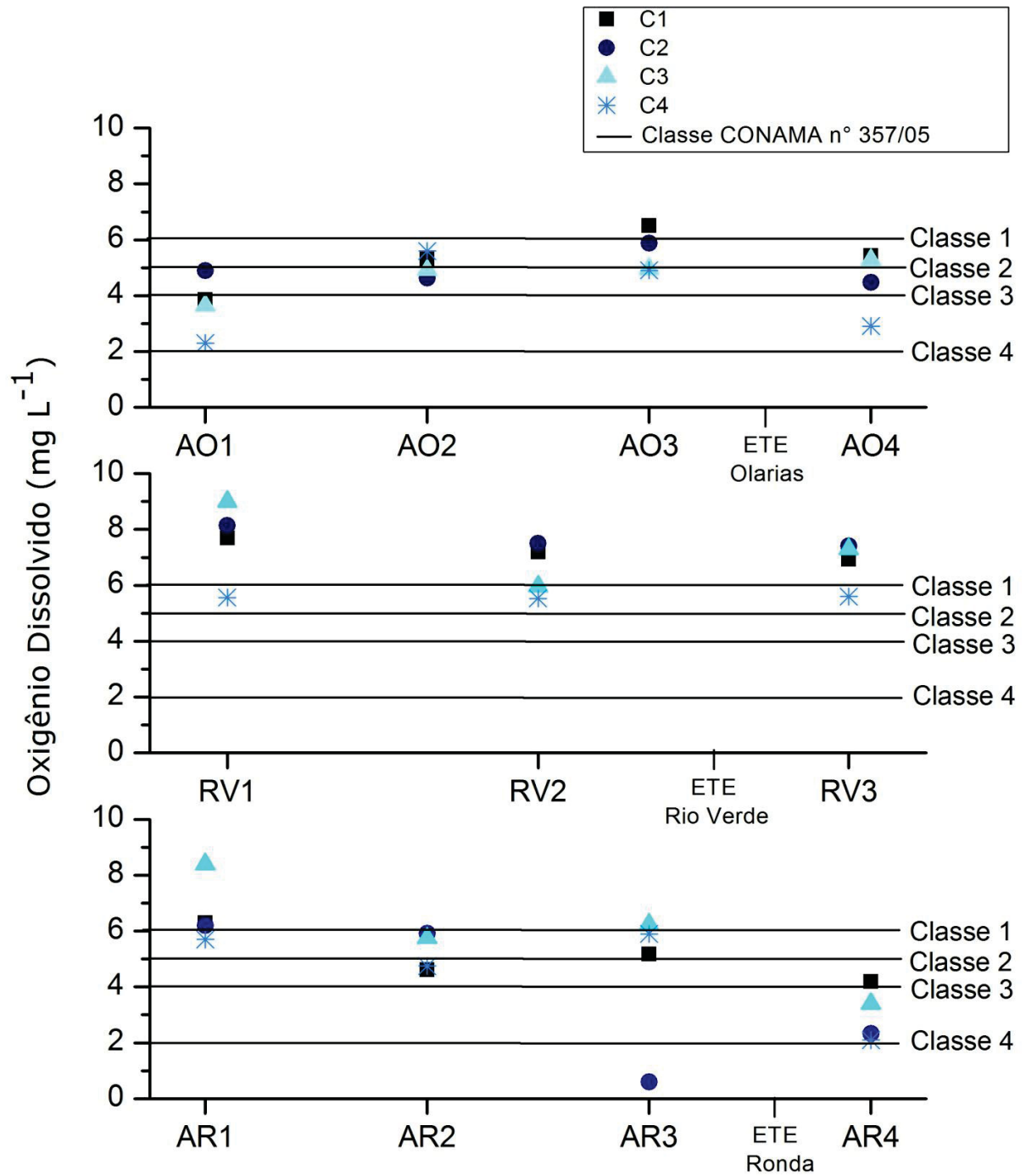


FIGURA 12: CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NOS PONTOS AMOSTRADOS DURANTE AS COLETAS REALIZADAS E SUA RELAÇÃO COM A RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/05

A Resolução CONAMA nº 357/05 estabelece o enquadramento dos corpos hídricos e aplica o OD como um dos principais parâmetros de classificação dos corpos d'água. Por esse motivo é sempre importante comparar os resultados obtidos com a legislação em vigor. Assim, a FIGURA 12 mostra as concentrações de OD determinadas nos pontos amostrados, classificadas nos parâmetros estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/05 para as diferentes classes de enquadramento. Os valores também podem ser observados na tabela localizada no APÊNDICE 2.

Analizando os dados obtidos, o Arroio Olarias apresentou um perfil de concentração de OD crescente do ponto AO1 até o ponto AO3, porém no ponto AO4 as concentrações de OD diminuem novamente. A sua nascente, o ponto AO1, foi o ponto que apresentou menores concentrações, com uma média de $3,67 \text{ mg L}^{-1}$ para as coletas realizadas. Das quatro coletas, três apresentaram valores compatíveis com a Classe 4 do CONAMA nº 357/05 e apenas uma com a Classe 3. O ponto AO1 está inserido em uma área de densidade demográfica elevada no centro urbano de Ponta Grossa. Pelo perfil de OD foi possível inferir que existe um desequilíbrio no ponto AO1.

Nos pontos AO2 e AO3 foram observadas as maiores concentrações de OD no Arroio Olarias. Apesar de alguns valores estarem abaixo de 5 mg L^{-1} , a maioria esteve próximo do limite da Classe 2. Em seguida o ponto AO4, à jusante da ETE, apresentou concentrações menores, chegando a $2,91 \text{ mg L}^{-1}$ de OD na C4. Das quatro coletas no ponto AO4, duas apresentaram concentrações dentro do limite da Classe 2, uma se enquadrou na Classe 3 e a última coleta obteve um resultado compatível com a Classe 4.

No ponto AO4, localizado à jusante da ETE, as concentrações diminuem novamente. Porém a diferença entre o ponto à jusante e à montante da ETE não foi significativa segundo o teste Tukey, indicando que a ETE Olarias não influencia significativamente na concentração de OD.

O Rio Verde (RV) apresentou altas concentrações de OD, atingindo concentração máxima de 9 mg L^{-1} . No geral, existe um pequeno decréscimo da concentração do OD do ponto RV1 para o ponto RV3, em todas as coletas os valores permaneceram acima de 5 mg L^{-1} , o limite para a Classe 2. Esses resultados indicam

que os níveis de poluição do Rio Verde não foram altos, porém a interferência antrópica aumenta gradativamente no curso do rio, o que está de acordo com a sua posição geográfica no centro urbano de Ponta Grossa.

Em relação ao Arroio Ronda, o ponto AR1 está localizado na saída de um parque municipal, o Parque Municipal Mata Boca da Ronda. Esse pode ser o motivo pelo qual as concentrações de OD nesse ponto sejam maiores do que os outros pontos do rio, com uma média de $6,65 \text{ mg L}^{-1}$ para as quatro coletas. Das coletas realizadas, três coletas obtiveram concentrações de OD acima do limite da Classe 1 da Resolução CONAMA nº 357/05.

O ponto AR2 está localizado em uma área de população carente, e obteve concentrações menores do que o ponto AR1. Duas de suas coletas se enquadraram na Classe 3 e as outras duas se enquadraram na Classe 2. Já o ponto AR3 obteve valores bastante variados durante as coletas. Na C4 o ponto AR3 apresentou $6,23 \text{ mg L}^{-1}$ de OD, porém na C2 o valor obtido foi de $0,6 \text{ mg L}^{-1}$, muito abaixo das outras três coletas. Esse valor indica que provavelmente ocorreu uma contaminação atípica do corpo d'água no ponto AR3 na C2, conforme já citado anteriormente, o que explicaria esse resultado.

O ponto AR4, que está localizado à jusante da ETE, é um local com mata ciliar bem preservada e inserida em uma área onde a densidade demográfica é baixa, longe do centro urbano de Ponta Grossa. Apesar dessas características, as concentrações de OD detectadas foram baixas. Das quatro coletas realizadas, três obtiveram resultados compatíveis com a Classe 4 e uma coleta se enquadrou na Classe 3 da Resolução CONAMA nº 357/05. Tais resultados podem indicar que a ETE influencia negativamente na concentração de OD do Arroio Ronda.

5.2.2 Nutrientes

5.2.2.1 *N-amoniacal, Nitrito e Nitrato*

O N-amoniacal é considerado um poderoso indicador de poluição antrópica recente, pois suas diferentes formas são resultado da hidrólise do nitrogênio orgânico

presente em efluentes domésticos (CETESB, 2008). Consequentemente a análise desse parâmetro é uma importante ferramenta na determinação da qualidade da água em áreas urbanas.

A Resolução CONAMA nº 357/05 também inclui o N-amoniacoal como um dos parâmetros referentes ao enquadramento das diferentes classes de corpos d'água. Os limites máximos estabelecidos para cada classe dependem também do valor do pH da água no momento da análise, como apresentado na TABELA 6.

TABELA 6: LIMITES DA CONCENTRAÇÃO DE N-AMONIACOAL PARA AS CLASSES DE ENQUADRAMENTO DA RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/05

Classe	Concentração de N-amoniacoal total
Classe 1 Classe 2	3,7 mg L ⁻¹ N, para pH ≤ 7,5
	2,0 mg L ⁻¹ N, para 7,5 < pH ≤ 8,0
	1,0 mg L ⁻¹ N, para 8,0 < pH ≤ 8,5
	0,5 mg L ⁻¹ N, para pH > 8,5
Classe 3	13,3 mg L ⁻¹ N, para pH ≤ 7,5
	5,6 mg L ⁻¹ N, para 7,5 < pH ≤ 8,0
	2,2 mg L ⁻¹ N, para 8,0 < pH ≤ 8,5
	1,0 mg L ⁻¹ N, para pH > 8,5

Fonte: BRASIL (2005)

Segundo a Resolução CONAMA nº 357/05, quanto menor o pH da amostra de água, maior é a concentração permitida de N-amoniacoal para cada classe. A TABELA 6 indica que os parâmetros estabelecidos para concentração de N-amoniacoal das Classes 1 e 2 são os mesmos e também estabelece os valores máximos de cada faixa de pH para a Classe 3. Infere-se que se os valores encontrados superem os limites máximos da Classe 3 o corpo d'água enquadra-se na Classe 4.

Uma das principais e únicas fontes de N-amoniacoal são esgotos domésticos, porém tratamentos anaeróbios como os utilizados nas ETEs presentes na área de estudo tendem a aumentar a concentração de N-amoniacoal no efluente, motivo pelo qual é necessário um pós-tratamento, como as lagoas de estabilização (VON SPERLING, 2005).

Assim, de acordo com a Resolução CONAMA nº 357/05 e as concentrações encontradas nas coletas realizadas no Arroio Ronda, no Rio Verde e no Arroio Olarias, é possível caracterizar e analisar os resultados obtidos, como mostrado na TABELA 7.

TABELA 7: RESULTADOS OBTIDOS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE N-AMONIAL NAS COLETAS REALIZADAS E CLASSIFICAÇÃO DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/05

Coleta	C1			C2			C3			C4		
Ponto	pH	N - NH3	Classe	pH	N - NH3	Classe	pH	N - NH3	Classe	pH	N - NH3	Classe
AO1	7,02	0,44	1 2	8,58	5,11	4	6,89	1,90	1 2	7,09	3,25	1 2
AO2	6,42	0,47	1 2	8,55	1,41	4	6,73	1,11	1 2	6,60	1,13	1 2
AO3	6,21	0,86	1 2	7,91	1,03	1 2	7,15	0,89	1 2	6,30	0,53	1 2
AO4	7,08	1,48	1 2	6,89	4,25	3	6,94	2,01	1 2	5,30	8,33	3
RV1	6,82	0,47	1 2	6,82	0,01	1 2	6,60	0,08	1 2	7,75	0,69	1 2
RV2	6,87	0,21	1 2	6,81	0,38	1 2	6,72	0,60	1 2	7,88	0,59	1 2
RV3	6,63	0,15	1 2	6,81	0,37	1 2	6,64	0,59	1 2	7,77	1,24	1 2
AR1	7,20	0,08	1 2	6,90	0,26	1 2	7,65	0,27	1 2	8,11	0,37	1 2
AR2	7,30	0,99	1 2	7,59	1,60	1 2	7,27	5,64	3	8,18	5,27	4
AR3	7,09	0,26	1 2	7,50	5,73	3	7,40	6,11	3	8,24	1,85	3
AR4	6,96	0,81	1 2	7,60	3,94	3	7,42	1,51	1 2	8,19	6,75	4

Nota: N-NH3: N-amoniaco

Pela TABELA 7 é possível verificar que a C1 foi a coleta que obteve os melhores resultados para a classificação segundo a Resolução CONAMA nº 357/05. Esse resultado pode ter sido consequência do grande volume de chuvas que ocorreu nos dias anteriores à coleta, principalmente pela possibilidade de diluição dos compostos. As coletas que obtiveram concentrações mais altas de N-amoniaco foram as coletas C2 e C4, e consequentemente mais pontos classificados como Classe 3 ou 4.

Outro ponto importante a ser considerado foram as concentrações à jusante e à montante das ETEs. Das quatro coletas realizadas e das três ETEs localizadas na área de estudo, em seis pontos a concentração à jusante da ETE foi superior duas vezes a concentração do ponto à montante da ETE, contribuindo inclusive para a mudança de classe de trecho à jusante da ETE em algumas coletas, principalmente no Arroio Ronda

e no Arroio Olarias. No Rio Verde a diferença nas concentrações de N-amoniacoal do ponto à jusante da ETE para o ponto à montante da ETE não foi tão evidente. Apesar da ETE Rio Verde ser a maior ETE de Ponta Grossa, o Rio Verde possui uma vazão maior, se comparado aos outros dois rios analisados. Essa diferença de vazão pode contribuir para o fato da ETE Rio Verde não influenciar tão expressivamente nas concentrações de N-amoniacoal na água do Rio Verde.

Os três pontos do Rio Verde apresentaram concentrações pequenas de N-amoniacoal, todas abaixo de 1 mg L^{-1} , indicando que a poluição por esgotos domésticos no curso do rio não é significativa, resultado que concorda com as análises realizadas de OD, que obtiveram elevadas concentrações, mostrando que foram parâmetros inversamente proporcionais (correlação de $r = -0,7547$, $p = 0,005$).

No Arroio Olarias as concentrações de N-amoniacoal tendem a ser maiores. Outra situação preocupante é a concentração de N-amoniacoal na nascente do Arroio Olarias (ponto AO1), que em três das quatro coletas (C2, C3 e C4) ficou acima da concentração do ponto AO2, tanto que o trecho seria enquadrado como Classe 4 na C2, segundo os parâmetros da Resolução CONAMA nº 357/05, indicando novamente que a ocupação antrópica no entorno do ponto AO1 altera negativamente a qualidade de água do local.

O ponto AO4 apresentou altas concentrações de N-amoniacoal em todas as coletas, principalmente na C2 e C4. Esse resultado pode demonstrar a influência do tratamento aeróbio da ETE Olarias na concentração de N-amoniacoal.

O Arroio Ronda foi o rio que apresentou mais pontos classificados, segundo a Resolução CONAMA 357/05, como Classe 3 e Classe 4, principalmente os pontos AR2, AR3 e AR4. O ponto AR1 possui concentrações de N-amoniacoal menores, resultado devido provavelmente à sua localização, na saída de um parque ambiental e no começo da ocupação antrópica.

O N-amoniacoal, após algum tempo em um ambiente aquático, pode ser oxidado e transformado em Nitrito (NO_2^-), produto intermediário da nitrificação do Nitrogênio em ambientes aquáticos. O Nitrito é um composto instável, intermediário no processo de nitrificação, sendo oxidado posteriormente a nitrato, dependendo da concentração de

oxigênio dissolvido e do potencial redox do meio aquático. Por esse motivo suas concentrações geralmente são baixas (ESTEVES; AMADO, 2011).

As concentrações detectadas de Nitrito e Nitrato em todas as análises realizadas ficaram abaixo dos limites máximos que a Resolução CONAMA nº 357/05 estabelece, de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_2^- e de 10 mg L^{-1} de NO_3^- para todas as classes de qualidade d'água. Os seus valores podem ser encontrados nos Apêndice 2 deste trabalho.

5.2.2.2 Ortofosfato

Outro nutriente essencial em análises da qualidade de água é o Fósforo, que pode ser originado de diferentes fontes antrópicas, como fertilizantes utilizados na agricultura em áreas rurais. Já no meio urbano, a principal fonte de Fósforo são os esgotos domésticos, pois o fósforo é utilizado em diferentes produtos, como os detergentes.

O Fósforo é considerado um fator limitante quanto à produção de um ecossistema e o seu excesso pode causar desequilíbrios graves, como a eutrofização de um corpo hídrico (ESTEVES, PANOSSO, 2011), o que justifica a importância de analisar esse composto em um ambiente aquático.

Segundo estudos, tratamentos de efluentes mais simplificados não possuem uma alta eficiência de remoção de nutrientes, incluindo o Fósforo, que permanece no efluente tratado e acaba atingindo os corpos d'água (VON SPERLING, 2005).

A Resolução CONAMA nº 357/05 traz como parâmetro o Fósforo Total, que corresponde à soma de todas as formas de fósforo presentes na amostra de água (ESTEVES, PANOSSO, 2011). A análise realizada detectou apenas as formas de fósforo presentes no formato de Ortofosfato, que são formas inorgânicas. A análise de Fósforo Total foi realizada nas primeiras coletas, porém um dos reagentes utilizados nessa análise estava contaminado, o que levou à exclusão desses resultados da pesquisa.

As concentrações de Ortofosfato encontradas nas análises realizadas estão apresentadas na FIGURA 13.

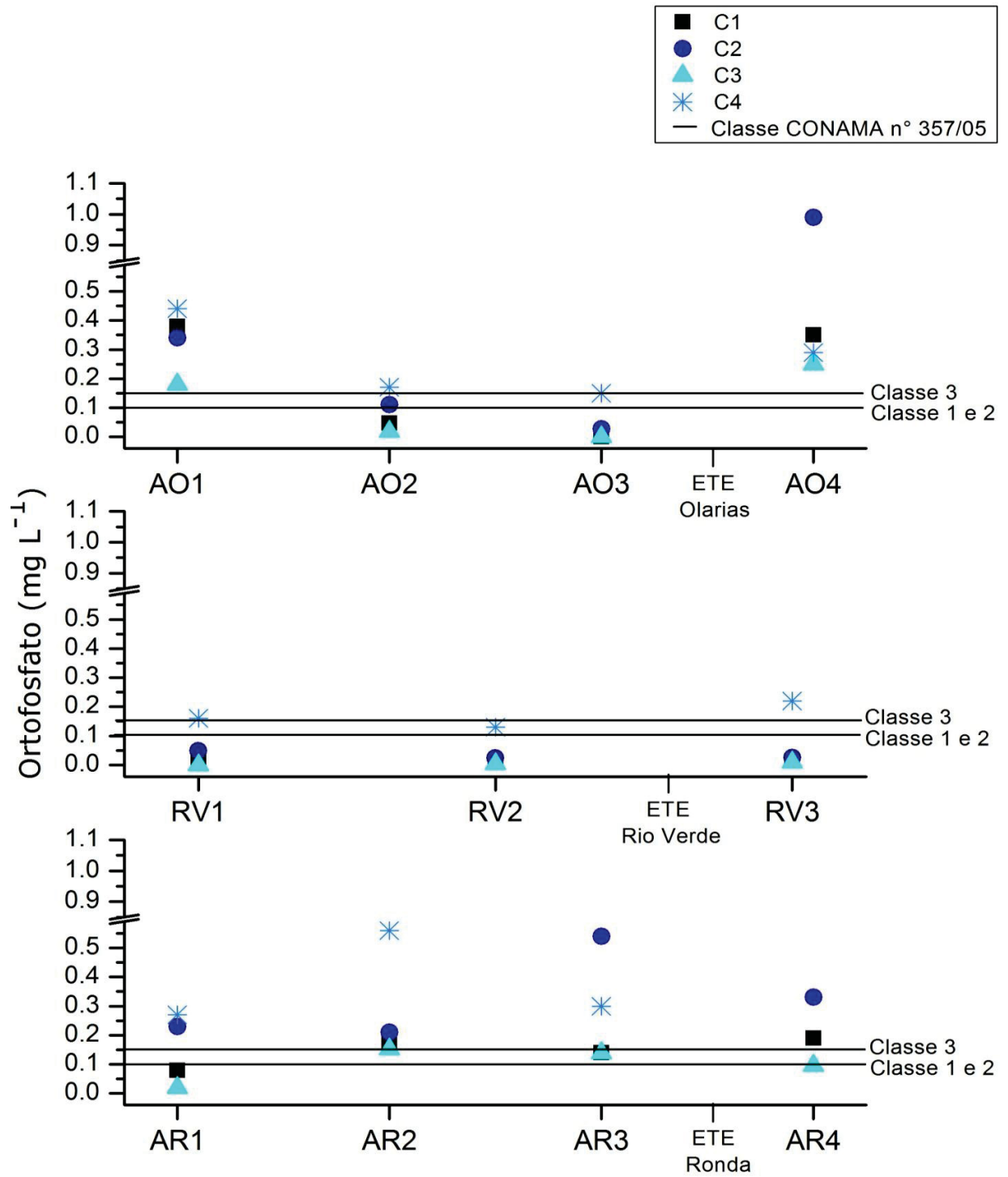


FIGURA 13: CONCENTRAÇÕES DE ORTOFOSFATO NOS PONTOS AMOSTRADOS DURANTE AS COLETAS REALIZADAS

Uma característica notória dos resultados obtidos é, mesmo analisando apenas uma fração do total de Fósforo presente na amostra, muitos resultados (50%) ficaram acima do limite estabelecido para a Classe 3, ou seja, seriam enquadrados como Classe 4. Apenas 11,36 % dos resultados obtiveram concentrações compatíveis com a Classe 3.

As amostras que apresentaram concentrações abaixo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ foram, na sua maioria, pontos do Rio Verde. O Rio Verde apresentou diferença significativa segundo o Teste Tukey em relação à concentração de Ortofosfato quando comparado com o Arroio Olarias e o Arroio Ronda, ou seja, as suas concentrações de Ortofosfato foram significativamente menores em relação aos outros rios amostrados.

As maiores concentrações de Ortofosfato, e consequentemente as maiores médias de cada rio analisado foram atingidas nos pontos à jusante das ETEs Olarias e Rio Verde, nos pontos AO4, RV3. E nos pontos AR2 e AR3 do Arroio Ronda, como pode ser verificado na FIGURA 13 e na tabela do APÊNDICE 2.

Novamente, as coletas que apresentaram piores resultados foram as coletas C2 e C4. As análises de Ortofosfato apresentam correlações significativas com as análises de OD ($r = -0,6530$, $p < 0,001$) e N-amoniaco ($r = 0,6530$, $p < 0,001$), ou seja, as análises de OD e nutrientes confirmam os efeitos que os efluentes domésticos tem provocado nestes ambientes.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A caracterização da matéria orgânica envolve, principalmente, parâmetros qualitativos, que podem ser muito influenciados pela matriz complexa da matéria orgânica presente no ambiente aquático, o que dificulta a interpretação dos dados obtidos (CARSTEA, 2012). Por esse motivo é interessante e produtivo comparar com dados quantitativos, como nutrientes e oxigênio dissolvido, além de levar em consideração as características do local de estudo.

Na TABELA 8 estão apresentados os dados obtidos da caracterização da matéria orgânica.

A primeira coleta (C1) não foi analisada quanto aos resultados da matéria orgânica, pois um problema com o analisador de COT levou a um atraso na análise dos

dados, o que resultou em pouca confiabilidade nos resultados obtidos de COD. Por esse motivo a C1 não foi inserida nos cálculos da TABELA 8 e nas análises das Matrizes de Excitação e Emissão (MEEs), apresentadas posteriormente.

TABELA 8: MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES DOS DADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA - COD, FR, SUVA₂₅₄, A₂₈₅ E PW – COLETAS 2 A 4

Pontos	COD	FR	SUVA ₂₅₄	A ₂₈₅	PW
AO1	9,62 ± 8,15	1,91 ± 0,39	1,86 ± 0,82	13,33 ± 6,25	451,36 ± 4,18
AO2	2,59 ± 0,87	1,74 ± 0,25	3,95 ± 2,33	29,82 ± 17,60	453,96 ± 27,98
AO3	2,30 ± 0,35	1,66 ± 0,15	3,89 ± 1,48	29,67 ± 10,14	439,99 ± 20,28
AO4	3,30 ± 0,31	1,63 ± 0,20	3,02 ± 0,83	23,15 ± 5,46	434,69 ± 15,27
RV1	2,42 ± 0,29	1,99 ± 0,07	1,82 ± 0,91	13,44 ± 6,38	451,31 ± 15,05
RV2	2,28 ± 0,37	1,90 ± 0,81	2,04 ± 1,03	14,89 ± 7,11	436,66 ± 22,30
RV3	4,02 ± 0,37	1,63 ± 0,13	3,25 ± 0,61	24,06 ± 3,91	463,33 ± 1,15
AR1	3,85 ± 2,37	2,01 ± 0,84	1,76 ± 0,48	12,64 ± 3,13	458,00 ± 15,87
AR2	5,57 ± 2,33	1,73 ± 0,03	2,18 ± 0,19	15,97 ± 0,84	451,32 ± 12,19
AR3	4,94 ± 1,28	2,47 ± 1,02	2,40 ± 0,54	16,88 ± 3,21	443,98 ± 12,53
AR4	2,75 ± 1,43	2,01 ± 0,38	3,83 ± 2,79	28,60 ± 20,79	423,99 ± 28,85

Nota: COD: Carbono Orgânico Dissolvido; FR: Fluorescence Ratio; PW: Peak of Wavelength

Os valores do COD são importantes, pois são parâmetros quantitativos medidos de forma direta, ou seja, existe menor possibilidade de erro na sua análise, além de serem utilizados em outros cálculos, como os parâmetros qualitativos SUVA₂₅₄ e o A₂₈₅ (KNAPIK et al., 2014). Os dados obtidos na análise de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) mostraram que muitos pontos obtiveram média com valores de 2 a 4 mg L⁻¹ de COD, com exceção de pontos como AO1, RV3, AR2 e AR3 que possuem valores acima de 4 mg L⁻¹. Comparativamente, são valores menores do que os valores encontrados por Knapik et al. (2014) na bacia do Alto Iguaçu, cujos valores chegaram a 8,2 ± 3,4 mg L⁻¹ no Rio Iguaçu, rio cuja bacia possui um processo de urbanização intenso e mais antigo, além de possuir mais habitantes.

Os outros parâmetros que constam na TABELA 8, como FR, SUVA₂₅₄, A₂₈₅ e PW foram parâmetros qualitativos destinados a classificar a matéria orgânica presente na amostra, sendo que um dos principais objetivos ao se aplicar essa técnica foi

distinguir se existe predominância de matéria orgânica lábil ou refratária nos rios amostrados.

Segundo os dados obtidos, em muitos pontos existe uma mistura de compostos orgânicos lábeis e refratários, apesar de alguns pontos apresentarem predominância de algum tipo de MO. Por exemplo, os pontos AO1, RV1 e AR1, cujos resultados obtidos dos indicadores evidenciam que existe uma predominância de compostos lábeis, de fonte autóctone ou alóctone antropogênica (efluentes domésticos), com valores de $SUVA_{254}$ próximos a $1,2 \text{ mg m}^{-1}$, valores de FR acima de 1,8 e valores de A_{285} próximos a 10 L g^{-1} .

Os pontos AO2, AO3 e RV3 mostraram predominância de matéria orgânica alóctone de origem pedogênica, pois os valores obtidos indicam que grande parte dos compostos presentes nessas amostras possuem moléculas aromáticas, de difícil degradação, com valores de $SUVA_{254}$ próximos a $4,4 \text{ mg m}^{-1}$, valores de FR próximos a 1,2 e valores de A_{285} próximos ou maiores de 20 L g^{-1} .

Os dados obtidos foram condizentes com a situação dos pontos amostrados, já que o ponto RV3 se encontra em um local mais afastado do centro urbano de Ponta Grossa e possui vegetação e algumas plantações no seu entorno. No ponto AO2 uma obra de melhora da via estava sendo executada, o que causou grande movimentação de solo, além de erosão em época de chuvas. A matéria orgânica presente no solo pode ter contribuído para os resultados obtidos nos pontos AO2 e AO3.

Apesar de serem muito utilizados, parâmetros como FR, $SUVA_{254}$, A_{285} e PW em águas naturais não são tão precisos e podem contradizer-se. Recentemente, outra técnica de caracterização da matéria orgânica vem sendo amplamente utilizada, a construção de matrizes de excitação e emissão (MEE), que é considerada como uma importante e poderosa ferramenta para estudar a qualidade da água de diferentes ambientes (FU et al., 2007).

Por ser uma análise mais complexa e completa a espectroscopia de fluorescência é capaz de detectar diferentes tipos de poluição, como efluentes domésticos (AHMAD; REYNOLDS, 1995) e até pesticidas (NSIBANDE; FORBES, 2017), além de caracterizar o tipo de matéria orgânica presente na amostra de água

utilizando os picos presentes da Matriz de Emissão e Excitação (MEE) (CARSTEA et al., 2014).

Os picos B, T1 e T2 representam a presença de triptofano e tirosina, dois aminoácidos que indicam a possibilidade de existência de matéria orgânica lábil de origem alóctone, presumivelmente proveniente de esgotos domésticos. Os picos A e C indicam a presença de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos, indicadores de matéria orgânica refratária, possivelmente de origem pedogênica (COBLE, 1996; CARSTEA, 2012).

Nas amostras analisadas é possível perceber que os picos que aparecem com mais intensidade foram os picos A, B e T2, principalmente o pico T2, que apresentou maior intensidade em 42% das análises realizadas, seguido do Pico A, mais intenso em 36% das análises e do pico B com 18% das análises. O pico T1 foi o que apresentou menor intensidade em todas as análises realizadas. Os resultados detalhados estão apresentados no APÊNDICE 12. A média das intensidades dos picos para cada ponto amostrado está apresentada na FIGURA 14.

Esses resultados indicam que existe uma predominância de matéria orgânica lábil nas amostras realizadas, indicado pelos picos T2 e B, que predominaram em mais de 60% das amostras realizadas. Esses dados são importantes, pois a presença de matéria orgânica lábil em um ambiente aquático pode ter consequências relevantes, como a perda de OD no ambiente aquático, uma vez que esse é consumido na degradação na MO (ESTEVES, 2011).

Análises de correlação mostram que os picos T1, T2 e B possuem correlações negativas ($r = -0,4649$, $p = 0,006$; $r = -0,5077$, $p = 0,003$; $r = -0,4418$, $p = 0,002$) com as concentrações de OD, reforçando que a presença de matéria orgânica lábil teve uma influência negativa na concentração de OD. Em recente estudo, Knapik et al. (2014) correlacionou as intensidades dos picos T1, T2 e B com os resultados obtidos da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que é uma medida do oxigênio consumido após 5 dias na oxidação bioquímica da matéria orgânica, e obteve correlações positivas, confirmando que a presença desses picos tem relação com a presença de poluição aquática por matéria orgânica de rápida biodegradação, como as existentes em efluentes domésticos.

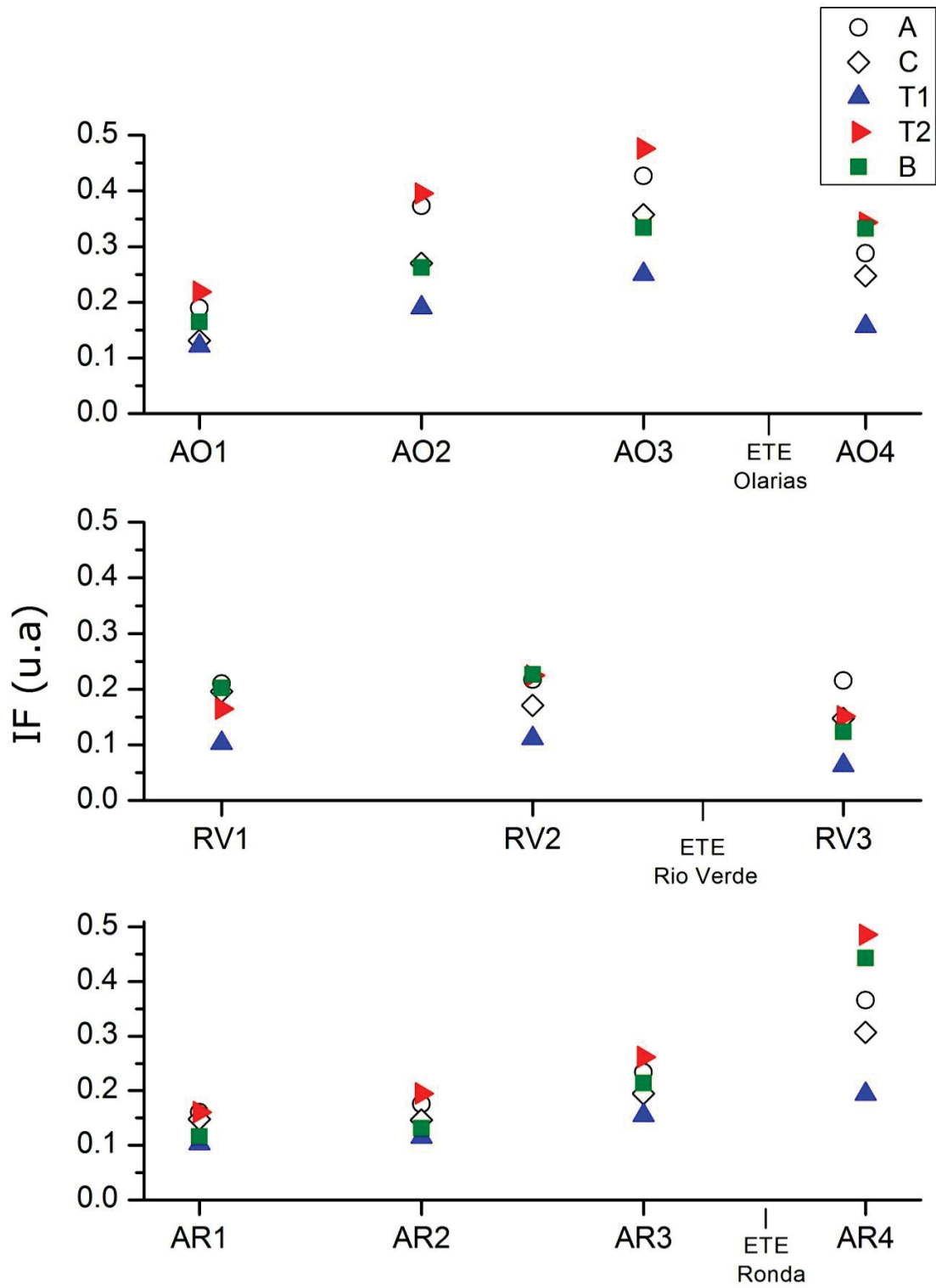


FIGURA 14: MÉDIA DAS INTENSIDADES DOS PICOS A, C, T1, T2 E B PARA OS PONTOS AMOSTRADOS

Analisando as intensidades médias de cada pico é possível perceber novamente que os picos T2, A, e B são os mais intensos, indicando presença de Triptofano, ácidos fúlvicos e Tirosina nas amostras.

No Arroio Olarias também existe uma predominância do pico T2, porém o perfil de intensidades dos picos foi irregular, se comparado aos outros rios estudados, como pode ser visualizado na FIGURA 14 e no Apêndice 12. A intensidade dos picos foi crescente do ponto AO1 até o ponto AO3, contudo, no ponto AO4 a intensidade dos picos A, C, T1 e T2 diminuiu drasticamente. O crescimento das intensidades dos picos do ponto AO1 ao ponto AO3 pode ser consequência da poluição antrópica que atinge o corpo hídrico ao longo do seu curso.

Na FIGURA 15 estão apresentados exemplos das MEEs das amostras do Arroio Olarias. As demais MEEs estão apresentadas nos Apêndices 3, 6 e 9.

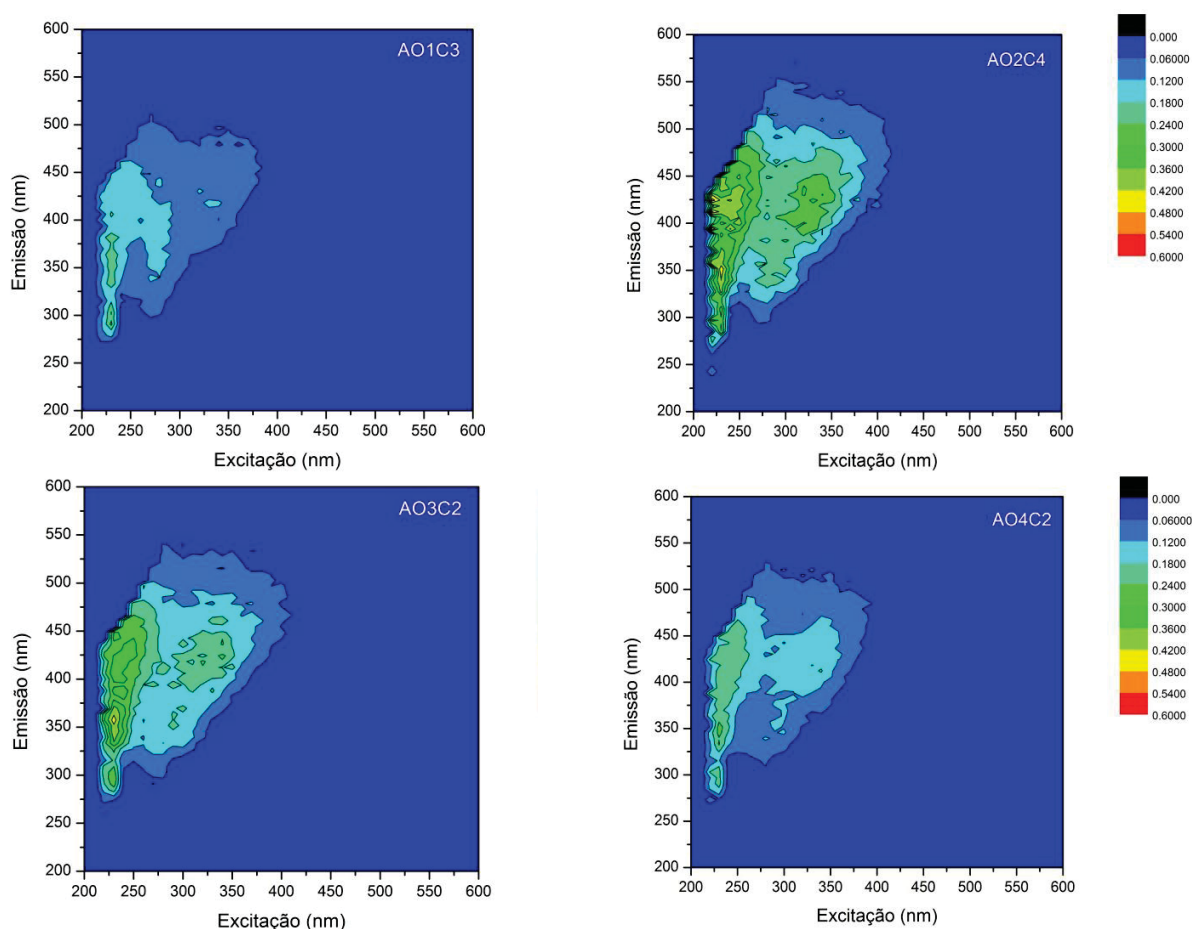


FIGURA 15: EXEMPLOS DE MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO DOS PONTOS DE MONITORAMENTO DO ARROIO RONDA

No ponto AO4 é interessante observar que a maioria dos picos diminuíram sua intensidade, em relação ao ponto AO3 (Apêndice 12), porém o pico B manteve intensidades similares, indicando que existe uma fonte de poluição contendo proteínas semelhantes à Tirosina entre esses pontos.

O Rio Verde foi o único rio cuja predominância dos picos T2 e B não foi evidente. Por exemplo, nos pontos RV1 e RV2 nenhum dos picos se sobressaiu, indicando que existe uma mistura de compostos lábeis e refratários nesses pontos do Rio Verde. Já o ponto RV3 apresentou uma possível predominância do pico A, apresentando uma intensidade máxima de fluorescência de 0,24 u.a (Apêndice 7), indicando a presença de ácidos fúlvicos e compostos refratários nesse trecho do rio.

Os picos A e C se mantiveram constantes durante os três pontos de monitoramento, porém os demais picos aumentaram no ponto RV2 e diminuíram expressivamente no ponto RV3, como pode ser observado no Apêndice 7. Uma possível explicação para esses resultados é que no ponto RV1 não existe uma significativa interferência antrópica, diferente do ponto RV2. Já no ponto RV3, mais afastado da área urbana, os compostos lábeis da matéria orgânica podem ter sido biodegradados, e não houve mais aporte significativo desses compostos no Rio Verde a partir do ponto RV2, local cuja densidade demográfica já é menos expressiva. Na FIGURA 16 estão apresentados dois exemplos de MEEs do Rio Verde. As demais matrizes de excitação e emissão podem ser encontradas nos Apêndices 4, 7 e 10.

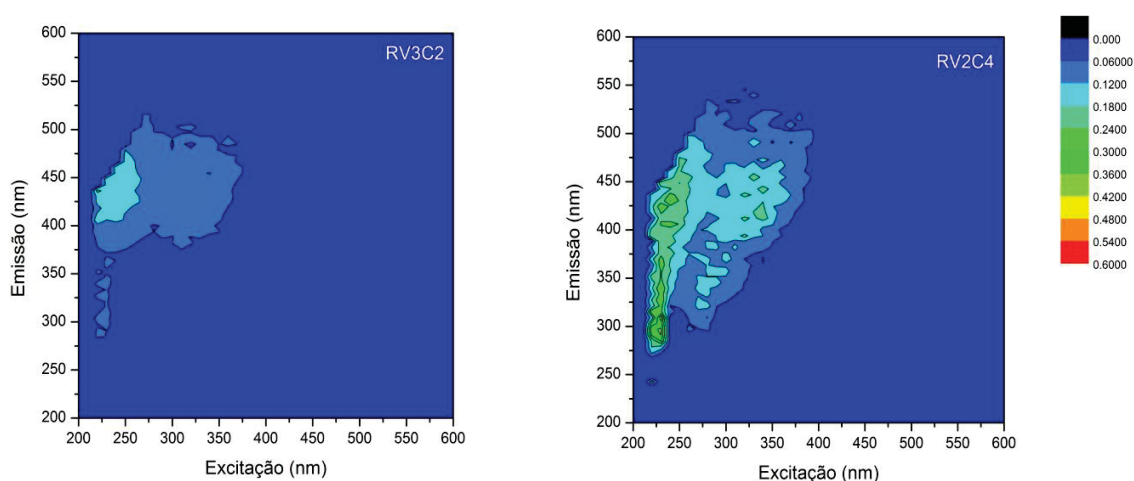


FIGURA 16: EXEMPLOS DE MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DOS PONTOS DE MONITORAMENTO DO RIO VERDE

Na nascente do Arroio Ronda, no ponto AR1, a média das intensidades dos picos A e T2 são semelhantes, como pode ser visualizado na FIGURA 14, indicando que existe uma mistura de compostos lábeis e refratários nesse ponto. Mas nos pontos seguintes, os picos T2 e B aumentam suas intensidades, chegando a um máximo de 0,66 u.a do pico T2 e 0,61 u.a do pico B, ambos no ponto AR4 (Apêndice 12), mostrando que existe uma provável entrada de matéria orgânica lábil ao longo do corpo hídrico. O ponto AR4 é o ponto que possui maior intensidade e predominância dos picos T2 e B, porém, esse é o ponto que está localizado no setor que possui menor densidade demográfica (FIGURA 8), apesar de ser o ponto à jusante da ETE Ronda, o que pode estar influenciando nos resultados encontrados nos ponto AR4.

Alguns exemplos de MEEs dos pontos do Arroio Ronda podem ser visualizados na FIGURA 17. As demais MEEs estão apresentadas nos Apêndices 5, 8 e 11.

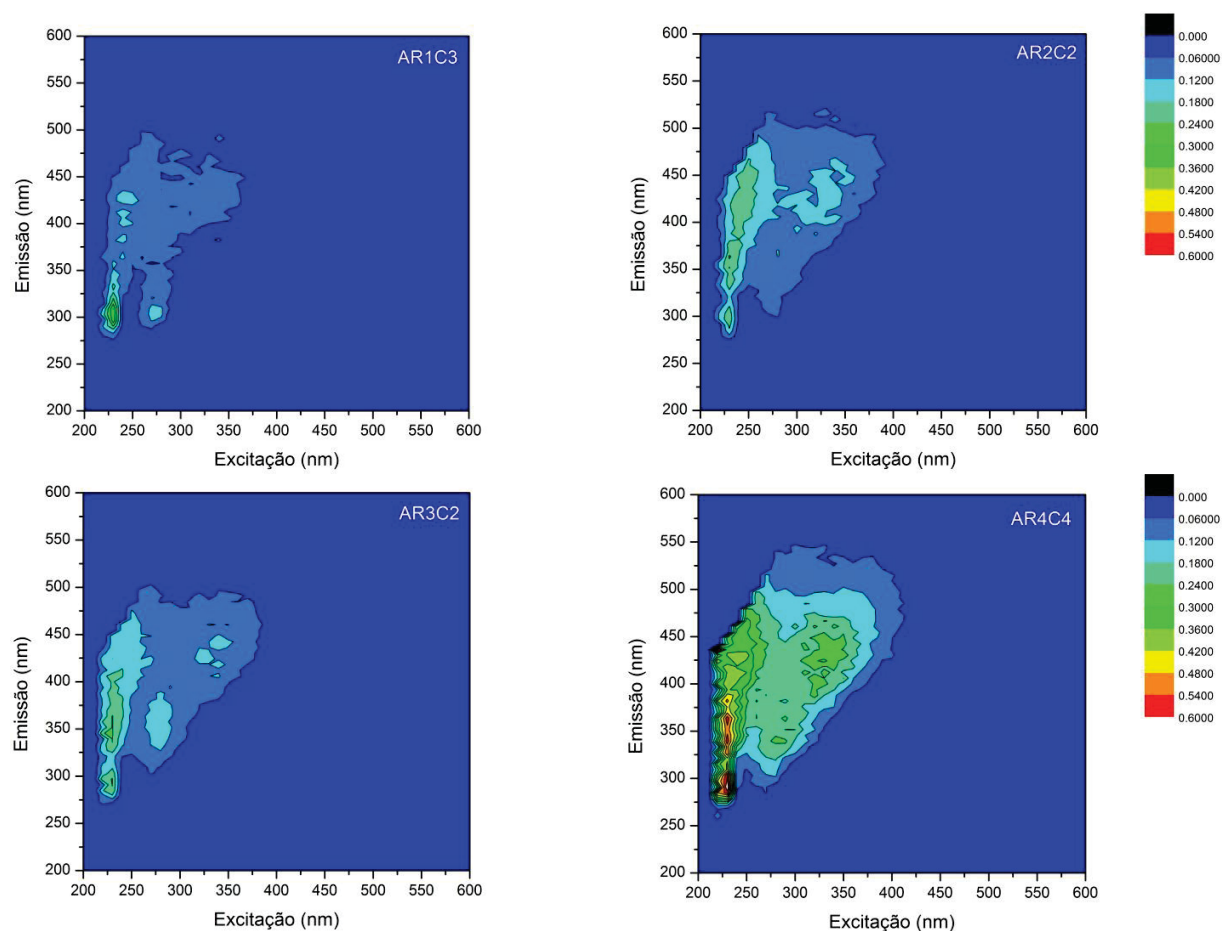


FIGURA 17: EXEMPLOS DE MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO DOS PONTOS DE MONITORAMENTO DO ARROIO RONDA

Esses resultados indicam que a entrada de matéria orgânica foi maior do que a capacidade do Arroio Ronda de degradação, o que provocou o aumento gradativo da intensidade dos picos nesta no Arroio Ronda.

5.4 DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Foram realizadas 4 coletas de 11 pontos amostrais em três rios de Ponta Grossa, nas quais foram analisados 23 contaminantes emergentes, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência e cromatografia gasosa. Os resultados estão dispostos a seguir, organizados nos Itens 5.4.1 – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e 5.4.2 – Cromatografia Gasosa.

5.4.1 Cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC-DAAD

No total, foram analisados 12 compostos por cromatografia líquida de alta eficiência, divididos nos métodos Fármacos 1 e Fármacos 2. Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) dos compostos analisados por HPLC-DAAD estão dispostos na TABELA 9.

TABELA 9: LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS ANALISADOS POR HPLC-DAAD

Composto	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	Composto	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)
Ibuprofeno	90	321	Naproxeno	9,5	31,6
Paracetamol	70	231	Cetoprofeno	5	16,6
Diclofenaco	15	50	Etinilestradiol	48,2	160,7
Cafeína	8,2	27,4	Estradiol-E2	26,7	89
AAS	36,1	120,4	Estrona-E1	25,4	84,8
AS	33,7	112,5	Progesterona	-	-

Nota: LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação

5.4.1.1 Hormônios Sexuais Femininos

A TABELA 10 mostra as concentrações detectadas de hormônios sexuais femininos nas amostras analisadas durante as quatro coletas realizadas.

TABELA 10: CONCENTRAÇÕES DE HSF ENCONTRADAS NAS AMOSTRAS

Pontos	Coleta	Hormônios Sexuais Femininos (ng L ⁻¹)			
		Estradiol - E2	Estrona -E1	Etinilestradiol	Progesterona
AO1	C1	<LD	<LD	<LD	-
	C2	<LD	<LD	<LD	-
	C3	<LD	<LD	<LD	<LD
	C4	<LD	<LD	<LD	795,63
AO2	C1	<LD	<LD	<LD	-
	C2	<LD	<LD	<LD	-
	C3	<LD	<LD	<LD	<LD
	C4	<LD	<LD	<LD	60,24
AO3	C1	<LD	<LD	<LD	-
	C2	<LD	<LD	<LD	-
	C3	<LD	<LD	<LD	<LD
	C4	<LD	<LD	<LD	55,56
AO4	C1	<LD	<LD	<LD	-
	C2	<LD	<LD	423,93	-
	C3	<LD	<LD	<LD	<LD
	C4	<LD	<LD	<LD	150,62
RV1	C1	<LD	<LD	<LD	-
	C2	<LD	<LD	<LD	-
	C3	174,52	<LD	<LD	<LD
	C4	<LD	<LD	<LD	415,32
RV2	C1	<LD	<LD	<LD	-
	C2	<LD	<LD	<LD	-
	C3	<LD	<LD	<LD	<LD
	C4	<LD	<LD	<LD	76,97
RV3	C1	<LD	<LD	<LD	-
	C2	<LD	<LD	<LD	-
	C3	<LD	<LD	<LD	<LD
	C4	<LD	<LD	<LD	147,57
AR1	C1	<LD	<LD	<LD	-
	C2	<LD	<LD	<LD	-
	C3	<LD	<LD	<LD	270,25
	C4	<LD	<LD	<LD	237,88
AR2	C1	<LD	<LD	<LD	-
	C2	<LD	<LD	<LD	-
	C3	<LD	<LD	<LD	632,36
	C4	<LD	<LD	<LD	0
AR3	C1	<LD	<LD	<LD	-
	C2	529,12	<LD	1645,71	-
	C3	<LD	<LD	<LD	214,33
	C4	<LD	<LD	<LD	15,65
AR4	C1	<LD	<LD	<LD	-
	C2	<LD	<LD	<LD	-
	C3	<LD	<LD	<LQ	<LD
	C4	<LD	<LD	<LD	37,11

Nota: <LD – concentração abaixo de LD, <LQ - concentração abaixo do LQ

Dentre os contaminantes emergentes analisados por HPLC-DAAD, os hormônios sexuais femininos (HSF) foram os que apresentaram menor concentração e

menor frequência nas amostras analisadas. A maioria das amostras apresentaram concentrações abaixo do LD, como mostra a TABELA 10, para os hormônios Estradiol, Estrona e Etinilestradiol.

O HSF mais encontrado foi a Progesterona, com uma frequência de 59,09%, sendo detectada 13 vezes em um total de 22 amostras (2 coletas e 11 pontos em cada coleta) e a maior concentração encontrada foi de 795,63 ng L⁻¹, no ponto AO1 na C4. O método para a análise de Progesterona foi validado após a realização da segunda coleta e por esse motivo a Progesterona passou a integrar as análises apenas na terceira coleta, o que indica que a frequência provavelmente seria ainda maior se as análises de Progesterona ocorressem desde a C1. Vulliet e Cren-Olivé (2011) também detectaram a Progesterona em águas superficiais na França com uma alta frequência (89%), porém a média das concentrações detectadas foi significativamente menor do que as concentrações detectadas na bacia do Alto Tibagi. Enquanto na análise do Arroio Ronda a máxima concentração detectada de Progesterona foi de 795,63 ng L⁻¹, nos alpes franceses a média foi de 1,6 ng L⁻¹ de Progesterona.

O hormônio Etinilestradiol também foi detectado em algumas amostras. Este hormônio sintético está presente em contraceptivos, ou seja, sua única fonte é antropogênica. Sua frequência, considerando as amostragem realizadas, foi de 9,09%, sendo detectado 3 vezes nas amostras coletadas, em um total de 33 amostras (3 coletas e 11 pontos em cada coleta), porém, no ponto AR4 na C3 ele foi apenas detectado, não quantificado.

O Etinilestradiol também foi o HSF que apresentou maior concentração, atingindo 1645,7 ng L⁻¹. Esse resultado deve-se provavelmente ao fato de que o Etinilestradiol, por ser um composto sintético, é muito mais resistente e menos biodegradável do que os hormônios naturais (CLOUZOT et al., 2008), além disso, o Etinilestradiol é consumido em concentrações e frequências maiores do que os outros hormônios são produzidos pelo corpo humano.

O Estradiol (E2), hormônio natural que pode ser sintetizado para ser utilizado em contraceptivos, teve uma frequência de 6,06% nas amostras, apresentando valor máximo de 529,1 ng L⁻¹. A Estrona apresentou concentrações abaixo do limite de

detecção (LD) em todas as amostras analisadas, não podendo ser quantificada em nenhum ponto das três coletas realizadas. Mizukawa (2016) obteve resultado semelhante, onde a Estrona foi o HSF detectado com menos frequência nas análises realizadas na bacia do Alto Iguaçu.

No geral, os dados encontrados nas análises de HSFs possuem concentrações inferiores às encontradas no Brasil, na bacia do Alto Iguaçu por Machado et al (2014), Ide (2014) e Mizukawa (2016). Porém as bacias estudadas nesses trabalhos possuem maiores áreas de drenagem e maior densidade populacional, justificando assim as maiores concentrações. Comparando com trabalhos internacionais, porém, as concentrações detectadas foram superiores as concentrações encontradas em países como Turquia (AYDIN; TALINLI, 2013), e França (VULLIET; CREN-OLIVÉ, 2011).

5.4.1.2 Anti-inflamatórios e Analgésicos

Outro grupo que é comumente analisado em pesquisas sobre contaminantes emergentes são os anti-inflamatórios e analgésicos. Eles são extensivamente consumidos pela população, principalmente pela sua compra não necessitar de receitas médicas.

Nas análises realizadas, os Anti-inflamatórios e Analgésicos foram detectados com uma frequência muito maior se comparados aos HSF e suas concentrações também são significativamente superiores. Por serem consumidos em alta quantidade e frequência as análises desses contaminantes nos ambientes aquáticos urbanos apresentam concentrações altas em comparação com outros contaminantes emergentes (AYDIN; TALINLI, 2013; BU et al., 2013). Alguns desses compostos são tóxicos e causam efeitos adversos nos organismos com os quais entram em contato.

Dos Anti-inflamatórios analisados o detectado com maior frequência nas amostras foi o Ibuprofeno, em 68,18% das amostras coletadas. Na FIGURA 18 estão apresentadas as concentrações de Ibuprofeno quantificadas nas amostras realizadas.

As concentrações encontradas foram altas, chegando a uma concentração máxima de 2788,2 ng L⁻¹ no ponto AR2, com uma média de 1385,52 ng L⁻¹,

considerando as amostragens realizadas. Já o ponto RV1 apresentou a menor média, de 97,7 ng L⁻¹ de Ibuprofeno nas coletas realizadas. Quanto aos rios estudados, o Arroio Ronda apresentou a maior média para a concentração de Ibuprofeno, de 767,89 ng L⁻¹.

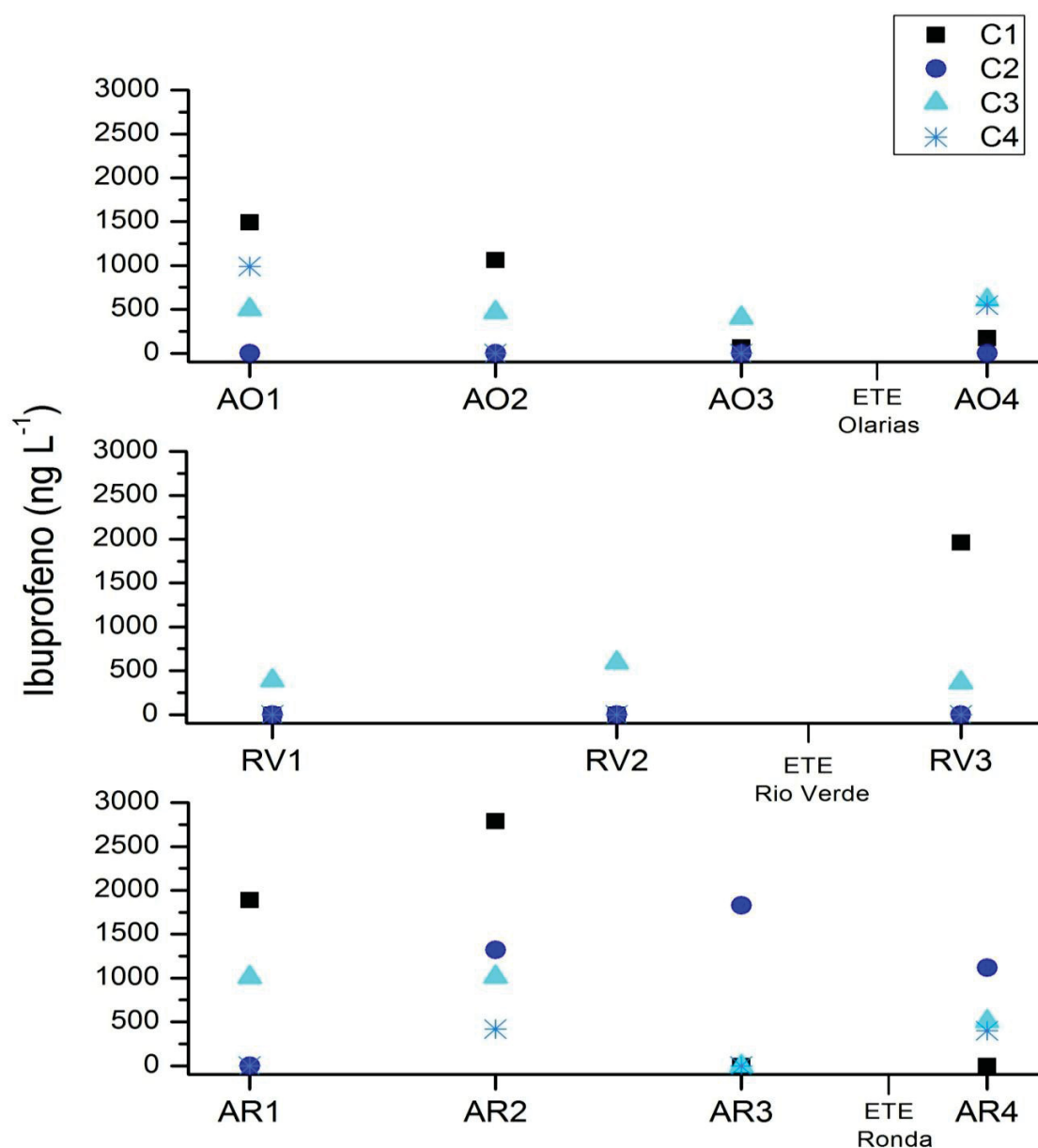


FIGURA 18: CONCENTRAÇÕES DETECTADAS DE IBUPROFENO NOS PONTOS AMOSTRADOS

Outro composto que apresentou frequência alta (45,45%) foi o Ácido Salicílico (AS). O AS é o metabólito do Ácido Acetilsalicílico (AAS) que o corpo humano excreta e por esse motivo foi mais encontrado nos efluentes do que o composto original, que em muitas amostras ficou em concentrações abaixo do limite de detecção.

O Paracetamol também foi determinado com uma frequência alta (30,3%) e em concentrações que chegaram a 2436,2 ng L⁻¹. Na Bacia do Alto Iguaçu, Mizukawa (2016) detectou o Paracetamol com maior frequência do que os outros fármacos (67%) e em concentrações significativamente maiores, chegando a 94,68 µg L⁻¹, ou seja, quase 40 vezes maior do que a concentração máxima encontrada nesse trabalho. Esses resultados podem indicar uma diferença na preferência dos fármacos utilizados nas regiões estudadas e também a sua quantidade consumida, entre Ponta Grossa e a Região Metropolitana de Curitiba (RMC).

O Diclofenaco, apesar de ser amplamente consumido no Brasil, apresentou baixas concentrações e foi detectado com uma frequência baixa, apenas nos pontos AO1, AO4, AR2 e AR4. Esse resultado pode ser consequência da sua rápida degradação, causada principalmente pela luz solar (fotólise) (POIRIER-LARABIE et al., 2016), o que explicaria também as baixas concentrações de Diclofenaco detectadas em outros estudos (MIZUKAWA, 2016), uma vez que o Diclofenaco é um dos anti-inflamatórios mais prescritos no mundo e também no Brasil (RAIMUNDO, 2007).

Os outros compostos não foram detectados com uma frequência tão alta, porém o Cetoprofeno apresentou concentrações altas quando pode ser quantificado. Todas as concentrações detectadas dos fármacos estudados podem ser verificadas no Apêndice 3 deste trabalho.

5.4.1.3 Cafeína

A Cafeína foi detectada em 86,36% das amostras analisadas, sendo detectada pelo menos uma vez em cada ponto amostrado. Na FIGURA 19 estão apresentadas as concentrações detectadas de Cafeína.

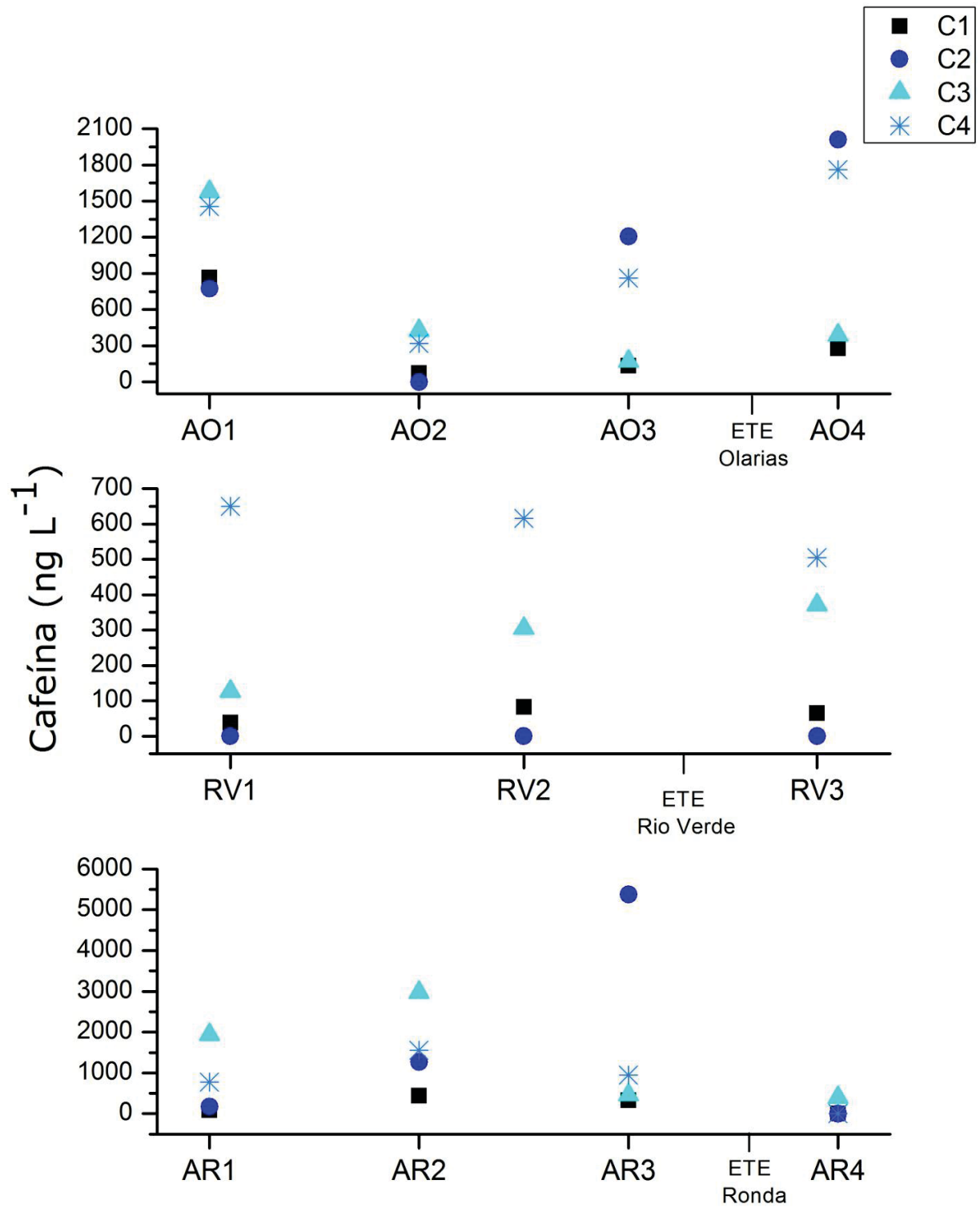


FIGURA 19: CONCENTRAÇÕES DETECTADAS DE CAFEÍNA NOS PONTOS AMOSTRADOS

Muitas concentrações encontradas foram elevadas, indicando que toda a região estudada sofre influência de poluição antrópica, principalmente de efluentes domésticos. Segundo análises de correlação, a Cafeína possui correlação negativa com o OD das amostras ($r = -0,4317$, $p = 0,003$) e correlações positivas com o Ortofosfato ($r = 0,5176$, $p < 0,001$) e N-amoniaco ($r = 0,4447$, $p = 0,002$), confirmando que existe forte influência antrópica na área, principalmente de lançamento de efluentes domésticos nos rios estudados.

Os pontos que apresentaram maiores concentrações foram os pontos AO1 e AO4 do Arroio Olarias e os pontos AR2 e AR3 do Arroio Ronda. Os pontos AR1 e AR2 do Arroio Ronda, assim como o ponto AO1, estão localizados em uma área de ocupações ilegais, com carência de saneamento básico. O primeiro ponto analisado do Arroio Ronda, o AR1, fica logo abaixo de uma área de proteção ambiental, o Parque Municipal Mata Boca da Ronda. Porém, assim que a área de proteção termina já existem ocupações ilegais no entorno do arroio. Isso se reflete na qualidade da água, que é prejudicada.

O ponto AR3 na C2 apresentou 5370,36 ng L⁻¹ de Cafeína, a maior concentração de cafeína detectada na bacia do Alto Tibagi. Além deste resultado, a concentração de OD desse ponto também foi extremamente baixa, de apenas 0,6 mg L⁻¹. Ambos foram comportamentos atípicos, como é possível perceber pelos valores das outras coletas (FIGURA 12 e FIGURA 19), indicando que provavelmente ocorreu algum tipo de contaminação no corpo hídrico.

O Rio Verde, por sua vez, apresentou as menores concentrações detectadas de Cafeína, raramente ultrapassando 500 ng L⁻¹. Para comparação, um gráfico *boxplot* das concentrações encontradas de cafeína nos rios estudados está apresentado na FIGURA 20, onde se pode constatar que a concentração média de Cafeína para o Rio Verde foi expressivamente menor do que as médias dos Arroios Olarias e Ronda. Esses dados, em conjunto com os dados já apresentados, inclusive os dados de densidade demográfica da FIGURA 8, indicam que no Rio Verde existe menor interferência antrópica, comparando com o Arroio Olarias e o Arroio Ronda.

No Rio Verde a variação dos resultados também é menor, se comparado aos outros rios estudados. No Rio Verde e no Arroio Olarias não existem nenhum *outlier*, já no Arroio Ronda, a concentração detectada no ponto AR3 na C2 de 5370,36 ng L⁻¹, foi considerada um *outlier*, indicando novamente que houve algum desequilíbrio no ambiente aquático durante aquela coleta.

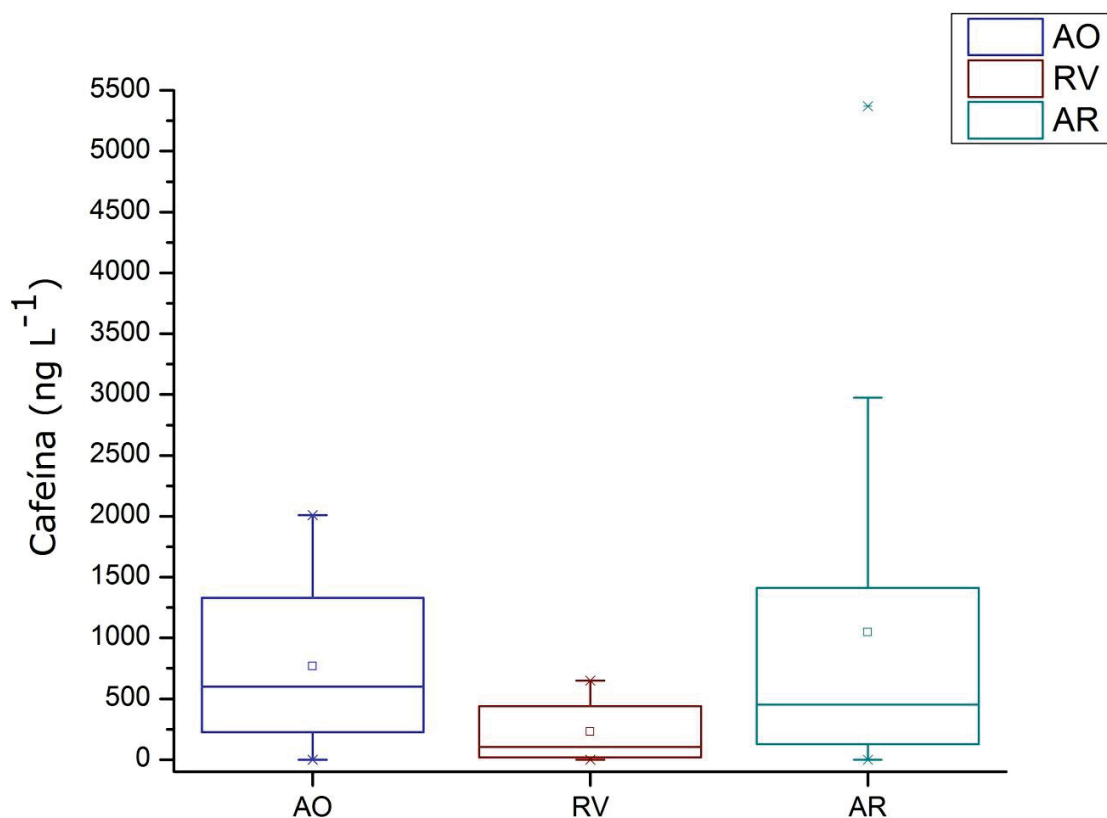


FIGURA 20: BOXPLOT DE CAFEÍNA PARA CADA RIO ESTUDADO

Comparando os resultados obtidos neste estudo com os realizados no Brasil, como o elaborado por IDE et al. (2013) na bacia do Alto Iguaçu, as concentrações encontradas na bacia do Alto Tibagi são menores, o que não diminui a importância das concentrações encontradas, pois muitos valores obtidos foram elevados, principalmente ao comparar com estudos internacionais. Em estudos de diferentes países as concentrações estão muito abaixo das detectadas nesse estudo, como exemplo em Boston, cuja concentração máxima foi de 185 ng L⁻¹ (CANTWELL et al., 2016) e em Portugal, com concentração máxima de 660 ng L⁻¹ (SILVA et al., 2014). Esses

resultados indicam que a influência antrópica, existente em diferentes cidades do Brasil, está interferindo negativamente na qualidade de água dos corpos hídricos.

5.4.2 Cromatografia Gasosa Massa/Massa – GC – MS/MS

No total, foram analisados 11 compostos por GC-MS/M: produtos de cuidados pessoais, reguladores lipídicos e β -bloqueadores. Como os β -bloqueadores possuem pKa básico e a extração do método foi em meio ácido, a detecção desses compostos não foi possível. Os limites de detecção e quantificação (LD e LQ) dos compostos estão apresentados na TABELA 11.

TABELA 11: LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ) DOS COMPOSTOS ANALISADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Composto	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	Composto	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)
Metilparabeno	7,34	24,47	Benzilparabeno	10,91	36,38
Etilparabeno	4,02	13,40	Triclosan	6,87	22,90
Propilparabeno	7,23	24,11	Gemfibrato	16,04	53,47
Butilparabeno	7,46	24,86	Fenofibrato	11,92	39,72

Adaptado de MIZUKAWA (2016)

5.4.2.1 Parabenos

Os Parabenos, por serem amplamente utilizados na indústria cosmética, presentes em cremes, shampoos, antitranspirantes e outros produtos, foram detectados e quantificados nas amostras realizadas neste estudo. Outro aspecto importante a ser considerado é a lenta degradação dos Parabenos no meio ambiente, devido à natureza complexa desses compostos. As concentrações detectadas dos diferentes Parabenos analisados nos pontos amostrados estão apresentadas na TABELA 12.

As maiores concentrações detectadas nas amostras foram do composto Benzilparabeno. Analisando as concentrações médias, verificou-se que os pontos AO1, RV1, RV2, RV3, e AR4 foram os compostos que apresentaram as maiores médias para a concentração de Benzilparabeno, destacando-se.

TABELA 12: CONCENTRAÇÕES DE PARABENOS ENCONTRADAS NOS PONTOS AMOSTRADOS

Pontos	Parabenos (ng L ⁻¹)					
	Coleta	EtP	MetP	PropP	ButilP	BenzilP
AO1	C1	43,55	38,91	56,47	68,84	1233,00
	C2	99,48	53,02	60,67	44,51	ND
	C3	<LQ	66,28	<LD	25,63	<LQ
	C4	ND	29,11	<LD	<LQ	ND
AO2	C1	43,39	41,41	66,58	60,85	765,80
	C2	144,64	95,02	49,22	47,39	ND
	C3	<LQ	69,05	<LD	<LD	<LD
	C4	ND	<LQ	<LD	<LD	ND
AO3	C1	43,11	41,80	54,55	47,70	315,40
	C2	136,84	75,25	49,05	55,48	ND
	C3	<LD	59,76	<LD	<LD	<LD
	C4	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	ND
AO4	C1	43,52	38,50	67,95	47,23	191,60
	C2	49,85	57,69	64,54	58,41	ND
	C3	<LQ	30,30	<LD	<LQ	<LD
	C4	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	ND
RV1	C1	42,35	45,17	54,31	81,58	2234,20
	C2	70,34	120,65	52,34	68,02	ND
	C3	<LQ	54,57	<LD	<LD	<LQ
	C4	<LQ	73,96	<LD	<LQ	ND
RV2	C1	43,07	42,74	50,30	55,81	827,40
	C2	92,56	99,64	51,20	40,25	ND
	C3	<LQ	182,57	122,91	<LQ	233,57
	C4	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD
RV3	C1	43,05	42,33	61,51	133,11	3337,00
	C2	54,35	64,51	47,90	42,35	ND
	C3	<LQ	41,61	<LD	89,04	<LD
	C4	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	ND
AR1	C1	43,08	45,92	55,98	61,62	418,20
	C2	80,20	122,36	54,79	49,30	ND
	C3	<LQ	102,01	<LQ	28,12	<LQ
	C4	ND	<LQ	<LD	<LQ	ND
AR2	C1	62,42	67,24	136,41	65,80	271,80
	C2	116,10	111,76	77,97	43,55	ND
	C3	<LQ	194,50	<LQ	34,09	<LQ
	C4	<LQ	46,03	<LD	<LQ	ND
AR3	C1	50,69	51,34	79,70	56,94	566,00
	C2	107,34	265,08	486,61	80,69	ND
	C3	<LQ	239,17	<LD	<LQ	<LD
	C4	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD
AR4	C1	44,27	39,53	41,31	50,98	857,20
	C2	85,13	93,38	72,96	61,02	ND
	C3	<LQ	37,15	<LQ	<LQ	<LQ
	C4	<LQ	<LQ	<LD	83,18	<LD

Nota: EtP – Etilparabeno, MetP- Metilparabeno, Prop – Propilparabeno, ButilP – Butilparabeno, BenzilP - BenzilParabeno

Os pontos AO1 e AR4 obtiveram resultados semelhantes para outros compostos, como os nutrientes e fármacos. Porém nos pontos do Rio Verde não haviam sido detectados outros compostos em concentrações tão altas. No ponto RV3 foi detectada a maior concentração de Benzilparabeno, de 3337,0 ng L⁻¹ na C1, sendo a maior concentração de parabenos detectada nas amostras coletadas.

Outro composto que foi detectado em concentrações expressivas foi o Metilparabeno, que possui a maior solubilidade dentre os Parabenos, uma cadeia carbônica (HAMAN et al., 2015), além de ser um dos Parabenos mais utilizados em cosméticos. O Metilparabeno foi detectado em 100% das amostras analisadas e as maiores médias de Metilparabeno foram detectadas nos pontos RV2, AR2 e AR3, indicando que esses pontos sofrem influência antrópica. A maior concentração detectada de Metilparabeno foi de 265,08 ng L⁻¹, no ponto AR3, na C2.

Outro parabeno que obteve altas concentrações foi o Propilparabeno, cuja maior concentração detectada foi de 486.61 ng L⁻¹, também no ponto AR3 na C2. Como já mencionado, é possível que durante a C2 houve uma contaminação no local do ponto AR3, provavelmente de esgoto, o que alterou diversos parâmetros analisados.

As concentrações encontradas nesse trabalho na bacia do Alto Tibagi foram ligeiramente menores do que as encontradas na bacia do Alto Iguaçu por Mizukawa (2016). Em outro trabalho realizado na bacia do Alto Iguaçu, Santos et al. (2016) analisou três rios da bacia e detectou altas concentrações de Metilparabeno e Etilparabeno, porém não detectou o composto Benzilparabeno.

Comparando com trabalhos internacionais, as concentrações detectadas neste estudo na bacia do Alto Tibagi, são maiores do que as concentrações detectadas de Parabenos em rios da Espanha (GORGA et al., 2013). Já em rios da China, compostos como Metilparabeno e Propilparabeno foram detectados em concentrações ligeiramente maiores comparando do que as detectadas na bacia do Alto Tibagi, porém o Benzilparabeno foi detectado em concentrações 1000 vezes maiores na bacia do Alto Tibagi, uma vez que em Pequim a concentração máxima encontrada foi de 3,93 ng L⁻¹ (LI et al., 2016).

5.4.2.2 *Triclosan*

O Triclosan é um antimicrobiano muito utilizado em produtos de cuidados pessoais, principalmente em sabonetes antissépticos. Seu uso é constante e diário, sendo um dos contaminantes emergentes mais presentes em ecossistemas aquáticos urbanos e um dos mais preocupantes devido à sua toxicidade. O Triclosan foi detectado em 100% das amostras analisadas, o que confirma que é um dos contaminantes emergentes mais encontrados em amostras de água superficial. As concentrações detectadas nas amostras analisadas estão apresentadas na FIGURA 21.

As análises realizadas do Triclosan mostram que em algumas coletas, os pontos à jusante das ETE Rio Verde (RV3) e ETE Ronda (AR4) apresentam as concentrações mais altas desse contaminante, como pode ser visto na FIGURA 22. Esse fato indica que as ETEs não são completamente eficientes em remover este contaminante, assim, podem tornar-se importantes fontes pontuais de Triclosan.

Em estudo recente Fonseca (2014) analisou as concentrações de Triclosan no efluente da ETE Rio Verde, encontrando valores de 15,300 ng L⁻¹ a 63,800 ng L⁻¹ no efluente bruto e 26,400 ng L⁻¹ a 28,800 ng L⁻¹ no efluente já tratado. Tais concentrações são altas e corroboram com o aumento das concentrações no ponto à jusante das ETE Rio Verde. O ponto RV3 detectou, inclusive, a maior concentração de Triclosan, de 788 ng L⁻¹ na C1.

Mas outros pontos também apresentam concentrações significativas de Triclosan, indicando que essas áreas sofrem influência antrópica. O ponto AO1 na C2 apresentou uma concentração mais elevada em relação a outros pontos do Arroio Olarias, mesmo estando localizado na sua nascente. As análises quantificaram um máximo de 722,06 ng L⁻¹ no ponto AO1, que fica localizado em uma área de moradores carentes, com ocupações ilegais, não existindo APP no seu entorno, indicando que o Arroio Olarias provavelmente recebe efluentes não tratados.

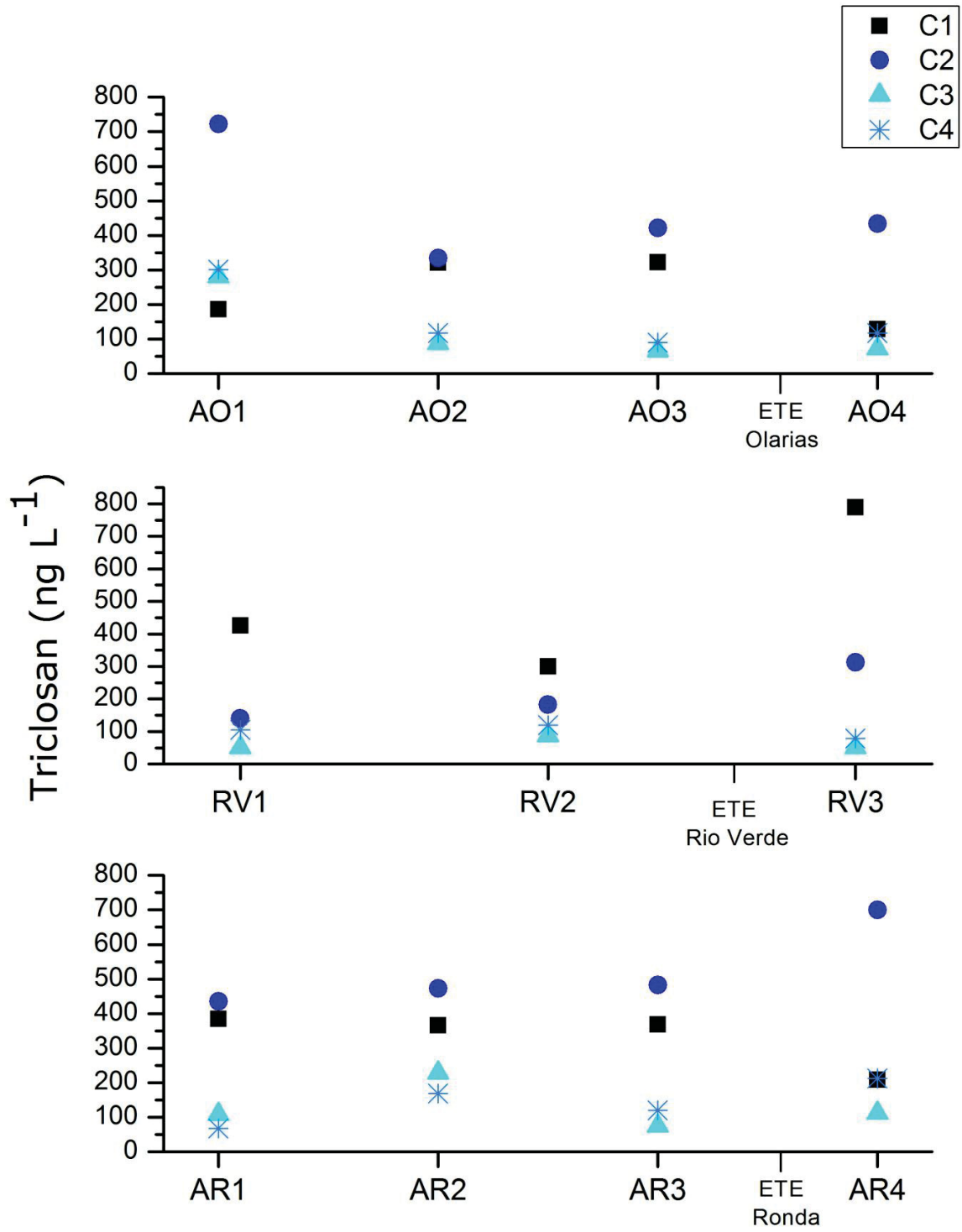


FIGURA 21: CONCENTRAÇÕES DETECTADAS DE TRICLOSAN NOS PONTOS AMOSTRADOS

As concentrações de Triclosan detectadas nesse estudo foram muito superiores a estudos realizados na Espanha, que obtiveram um máximo de $2,0 \text{ ng L}^{-1}$ (GORGA et al., 2013) e em Singapura, com uma concentração máxima detectada de $61,2 \text{ ng L}^{-1}$ (YOU et al., 2015). Na bacia do Alto Iguaçu, Santos et al. (2016) obtiveram concentrações menores, de $<LD$ a 415 ng L^{-1} , porém Mizukawa (2016) obteve concentrações máximas de $10,30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, quase 15 vezes maiores do que as concentrações encontradas na bacia do Alto Tibagi.

Esses resultados indicam que a bacia do Alto Tibagi possui um grande nível de degradação ambiental, uma vez que a sua área, população e nível de urbanização são inferiores à bacia do Alto Iguaçu.

5.4.2.3 Reguladores Lipídicos

O uso dos reguladores lipídicos aumenta a cada ano, o que torna importante fazer a sua avaliação nos ecossistemas aquáticos. Dos dois reguladores lipídicos analisados, apenas o Gemfibrato foi detectado. As concentrações detectadas nas amostras realizadas estão apresentadas na FIGURA 22.

O Gemfibrato foi detectado em 93% das amostras, sendo que os pontos AO1, RV1, RV2, RV3, AR3 e AR4 apresentaram as concentrações mais altas. O Rio Verde possui um perfil de aumento da concentração de Gemfibrato do ponto RV1 para o ponto RV3, o que indica que a intensidade de degradação do Rio Verde aumenta ao longo do curso do Rio.

Já o ponto AO1 apresentou concentração alta, de 2021 ng L^{-1} , assim como de outros compostos emergentes, como o Triclosan, Benzilparabeno, Ibuprofeno e Progesterona, indicando que mesmo sendo muito próximo da nascente do Arroio Olarias é um local que se apresentou muito degradado, sofrendo influência antrópica, principalmente do aporte de efluentes domésticos brutos.

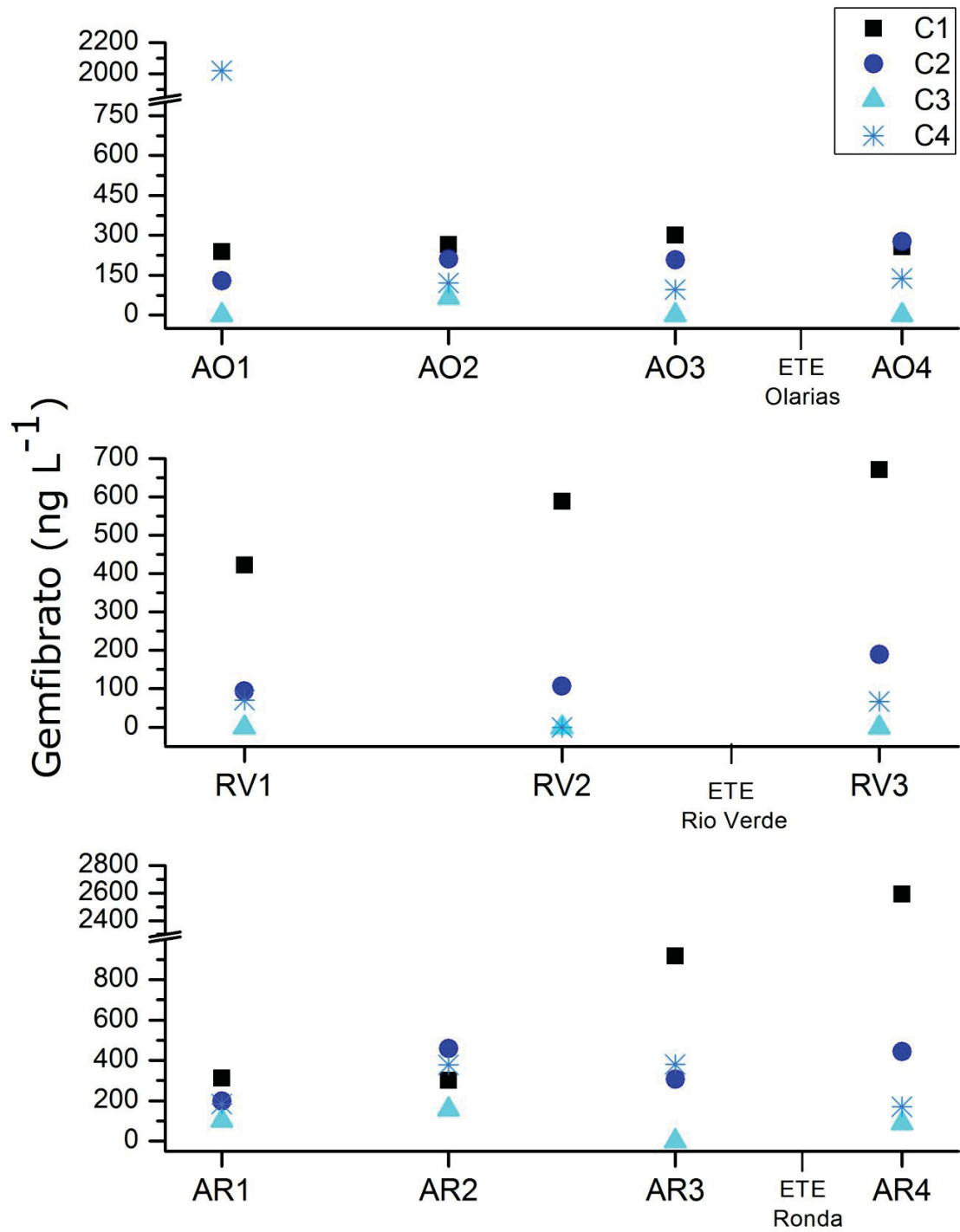


FIGURA 22: CONCENTRAÇÕES DETECTADAS DE GEMFIBRATO NOS PONTOS AMOSTRADOS

No ponto AR4 foi quantificada a maior concentração de Gemfibrato, que foi de 2591 ng L⁻¹. Concentração essa muito superior a concentrações detectadas em estudos internacionais, como exemplo as detectadas no Rio Tiber, na Itália, que obtiveram um máximo de 91 ng L⁻¹. Já na bacia do Alto Iguaçu, Ide (2014) detectou concentrações máximas de 217 ng L⁻¹ no Rio Belém, porém Mizukawa (2016) detectou, também no Rio Belém, 7800 ng L⁻¹ de Gemfibrato, valor três vezes maior do que a concentração encontrada na Bacia do Rio Tibagi.

6 CONCLUSÕES

A cidade de Ponta Grossa, apesar de possuir um baixo nível de urbanização, apresentou um nível alto de degradação ambiental nos corpos hídricos analisados, o Arroio Olarias, Arroio Ronda e Rio Verde. A formação e organização da cidade, que apresenta o seu centro e o seu maior nível de urbanização no alto topográfico da cidade, causa a degradação dos corpos hídricos desde as nascentes, como exemplo dos Arroio Olarias e do Arroio Ronda. O Rio Verde, apesar de estar mais afastado do centro urbano, também sofre influências antrópicas.

Muitas das análises de nutrientes, como N-amoniaco e Ortofosfato, apresentaram concentrações altas e ficaram enquadradas nas Classes 3 e 4 da Resolução CONAMA nº 357/05. Em conjunto com baixas concentrações de OD, principalmente no Arroio Ronda e no Arroio Olarias, os dados indicam que os corpos hídricos estudados sofrem com os processos antrópicos da cidade de Ponta Grossa.

As baixas concentrações de OD também estão de acordo com os resultados encontrados na análise da matéria orgânica, que indicaram uma predominância de matéria orgânica lábil, provavelmente oriunda de efluentes domésticos. A matéria orgânica lábil presente nos corpos d'água possui grande potencial de diminuir o OD na água, utilizando-o na sua degradação.

As concentrações detectadas de contaminantes emergentes foram altas, principalmente compostos como Etinilestradiol, Ibuprofeno, Paracetamol, Cafeína, Triclosan e Gemfibrato. As ETES apresentam uma certa influência nos resultados, porém pontos na nascente dos corpos hídricos estudados, que estão inseridos em áreas com maiores densidades demográficas, também apresentaram altas concentrações. Esses resultados são importantes para o planejamento urbano e de saneamento da cidade de Ponta Grossa.

A cidade de Ponta Grossa se encontra em crescimento econômico, com a instalação de diferentes indústrias e o aumento da população, principalmente na área urbana. Esse crescimento pode estar causando desequilíbrios ambientais ainda

maiores do que os que estão sendo relatados nesse trabalho, caso medidas preventivas não sejam tomadas.

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, a análise dos sedimentos nos diferentes rios da bacia do Alto Tibagi e análises biológicas na fauna aquática da bacia são essenciais para melhor compreender os processos ecológicos e também quantificar com mais precisão poluição por contaminantes emergentes na bacia do Alto Tibagi.

Além de melhorar e aprofundar as análises na bacia do Alto Tibagi, expandir as análises para compreender toda a bacia seria de grande interesse econômico e social, uma vez que na bacia existem outras cidades que possuem um número expressivo de habitantes, como a cidade de Londrina, no Norte do estado.

Estudos semelhantes a este normalmente são realizados em grandes cidades, como São Paulo, Rio de Janeiro e Curitiba. No Brasil, mesmo em grandes centros urbanos há escassez de dados sobre a poluição por contaminantes emergentes. Existe uma necessidade de aquisição de informações e dados sobre qualidade da água no país, principalmente em cidades de médio e pequenos porte, cujas informações são imprescindíveis para estratégias futuras de saneamento e planejamento urbano.

REFERÊNCIAS

- ÁGUAS PARANÁ. Instituto das águas do paraná. **Plano da Bacia do Rio Tibagi: Proposta de enquadramento – Produto 05**, Revisão 5, 2015.
- AHMAD, S.R.; REYNOLDS, D.M. Synchrotron Fluorescence Spectroscopy of wastewater and some potential constituents. **Water Research**. v. 29, n. 6, p. 1599-1602. 1995
- APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20 ed., Washington. D.C., 1998.
- APUA. Triclosan White Paper prepared by The Alliance for the Prudent Use of Antibiotics (APUA). n. January, p. 1–18, 2011.
- AYDIN, E.; TALINLI, I. Analysis, occurrence and fate of commonly used pharmaceuticals and hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey. **Chemosphere**, v. 90, n. 6, p. 2004–2012, 2013.
- AZEVEDO, J. C. R. DE; TEIXEIRA, M. C.; SANTOS, A. M. DOS; LEANDRINI, J. A.; PAGIORO, T. A. Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida da planície de inundação do Alto Rio Paraná. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n. 1, p. 66–77, 2008.
- BARR, L.; METAXAS, G.; HARBACH, C. A. J.; SAVOY, L. A.; DARBRE, P. D. Measurement of paraben concentrations in human breast tissue at serial locations across the breast from axilla to sternum. **Journal of Applied Toxicology**, v. 32, n. 3, p. 219–232, 2012.
- BASILE, T.; PETRELLA, A.; PETRELLA, M.; et al. A review of endocrine-disrupting-compound removal technologies in water and wastewater treatment plants: an EU perspective. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 14, p. 8389–8401, 2011.
- BHERING, S.B.; SANTOS, H.G.; BOGNOLA, I.A. et al. **Mapa de Solos do Estado do Paraná, Legenda Atualizada**. XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. 2008.
- BLAAS, H.; KROEZE, C. Excessive nitrogen and phosphorus in European rivers: 2000–2050. **Ecological Indicators**, v. 67, p. 328–337, 2016.
- BLEDZKA, D.; GROMADZIŃSKA, J.; WASOWICZ, W. Parabens. From environmental studies to human health. **Environment international**, v. 67, p. 27–42, 2014.
- BRACARENSE, F.N.; ALMEIDA, M.S.; GONÇALVES, A.; FIDALE, T.M. Hipertensão arterial sistêmica, uso de betabloqueadores e atividade física. Um breve revisão. **Efdeportes, Revista Digital**. n. 145. 2010
- BRADLEY, P. M.; BARBER, L. B.; KOLPIN, D. W.; MCMAHON, P. B.; CHAPELLE, F. H. Biotransformation of Caffeine, Cotinine, and Nicotine in Stream Sediments: Implications

for Use As Wastewater Indicators. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 1116, 2007.

BRANDHOF, E.-J. VAN DEN; MONTFORTS, M. Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, n. 8, p. 1862–1866, 2010.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357/05** de março de 2005.

BRASIL. Decreto-lei n. 24.643 de 10 de julho de 1934. Código das águas. **Coleção das Leis do Brasil**, Rio de Janeiro, RJ, v.4, p. 679.

BRASIL. Lei n. 9.433 de 8 de janeiro de 1997. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, p. 470.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Formulário Terapêutico Nacional 2010: Rename 2010. Série B. Textos Básicos de Saúde**. 2ª Edição, Brasília 2010.

BRANDHOF, E.-J. VAN DEN; MONTFORTS, M. Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, n. 8, p. 1862–1866, 2010.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, v. 82, n. 11, p. 1518–1532, 2011.

BU, Q.; WANG, B.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 189–211, 2013.

CANTWELL, M. G.; KATZ, D. R.; SULLIVAN, J. C.; BORCI, T.; CHEN, R. F. Caffeine in Boston Harbor past and present, assessing its utility as a tracer of wastewater contamination in an urban estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 108, n. 1-2, p. 321–324, 2016.

CARACCILO, A. B.; PATROLECCO, L.; LENOLA, M. DI; BATTAGLIA, A.; GRENNI, P. Degradation of emerging pollutants in aquatic ecosystems. **Chemical Engineering Transactions**, v. 28, p. 37–42, 2012.

CARSTEA, E. Fluorescence Spectroscopy as a Potential Tool for in-situ Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems. **Water Pollution**. p.3–68, 2012.

CARSTEA, E. M.; BAKER, A.; BIEROZA, M.; REYNOLDS, D. M.; BRIDGEMAN, J. Characterisation of dissolved organic matter fluorescence properties by PARAFAC analysis and thermal quenching. **Water Research**, v. 61, n. 0, p. 152–161, 2014.

CARVALHO, R.N; CERIANI, L.; IPPOLITO, A.; LETTIERI, T. **Development of the first watch list under the environmental quality standards directive**. ISPRA: Joint Research Centre, European Commission, 2015. 168 p. Relatório Técnico.

CETESB. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo - Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. **Qualidade Das Águas Interiores No Estado De São Paulo**, v. Apêndice A, p. 1–43, 2009.

CHAE, J. P.; PARK, M. S.; HWANG, Y. S.; et al. Evaluation of developmental toxicity and teratogenicity of diclofenac using *Xenopus* embryos. **Chemosphere**, v. 120, p. 52–58, 2015.

CHARLES, A. K.; DARBRE, P. D. Combinations of parabens at concentrations measured in human breast tissue can increase proliferation of MCF-7 human breast cancer cells. **Journal of Applied Toxicology**, v. 33, n. 5, p. 390–398, 2013.

CHEN, X.; NIELSEN, J. L.; FURGAL, K.; et al. Biodegradation of triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under aerobic conditions. **Chemosphere**, v. 84, n. 4, p. 452–456, 2011.

CHIN, Y.; AIKEN, G. R.; O'LOUGHLIN, E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Environmental Science & ...**, v. 28, n. 11, p. 1853–1858, 1994.

CLOUZOT, L.; MARROT, B.; DOUMENQ, P.; ROCHE, N. 17a-Ethinylestradiol: An endocrine disrupter of great concern. Analytical Methods and removal processes applied to water purification. A review. **Environmental Progress**, v. 27, n. 3, p. 383–396, 2008.

COBLE, P.G. Characterisation of marine and terrestrial dissolved organic matter in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 51, n.4, p. 325–346, 1996.

CRUZ, J.G. **O acúmulo de lodo em lagoas de estabilização no tratamento de esgoto sanitário doméstico: estudo de caso das lagoas do município de Ponta Grossa, Paraná**. 100f. Dissertação (Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

DARBRE, P. D.; ALJARRAH, A.; MILLER, W. R.; et al. Concentrations of Parabens in human breast tumours. **Journal of Applied Toxicology**, v. 24, n. 1, p. 5–13, 2004.

DAVID, A.; PANCHARATNA, K. Developmental anomalies induced by a non-selective COX inhibitor (ibuprofen) in zebrafish (*Danio rerio*). **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 27, n. 3, p. 390–395, 2009.

DEQUATTRO, Z. A.; PEISSIG, E. J.; ANTKIEWICZ, D. S.; et al. Effects of progesterone on reproduction and embryonic development in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 851–856, 2012.

DÉVIER, M.-H.; MENACH, K. LE; VIGLINO, L.; et al. Ultra-trace analysis of hormones, pharmaceutical substances, alkylphenols and phthalates in two French natural mineral waters. **Science of The Total Environment**, v. 443, p. 621–632, 2013.

- DINIZ, M. S.; SALGADO, R.; PEREIRA, V. J.; et al. Ecotoxicity of ketoprofen, diclofenac, atenolol and their photolysis byproducts in zebrafish (*Danio rerio*). **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 282–289, 2015.
- ESTEVEES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2011.
- ESTEVEES, F. A.; AMADO, A.M. Nitrogênio. In.____. **Fundamentos de Limnologia**. 3 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2011. p. 239-258.
- ESTEVEES, F. A.; AMADO, A.M.; FIGUEIREDO-BARROS, M.P.; FARJALLA, V.F. Carbono Orgânico. In.____. **Fundamentos de Limnologia**. 3 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2011. p. 193-208.
- ESTEVEES, F. A.; FURTADO, A.L.S. Oxigênio Dissolvido. In.____. **Fundamentos de Limnologia**. 3 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2011. p. 167-191.
- ESTEVEES, F. A.; PANOSSO, R. Fósforo. In.____. **Fundamentos de Limnologia**. 3 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2011. p. 259-281.
- FENT, K. Progestins as endocrine disrupters in aquatic ecosystems: Concentrations, effects and risk assessment. **Environment International**, v. 84, p. 115–130, 2015.
- FILELLA, M. Freshwaters: Which NOM matters? **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, p. 21–35, 2009.
- FONSECA, R. I. D. **Ocorrência e determinação de triclosan em águas de abastecimento**. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.
- FRANÇA, V., O rio Tibagi no contexto hidrogeográfico paranaense. In.____. **A Bacia do Rio Tibagi**. Londrina, 2002.
- FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K. S.; AISSE, M. M. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 463–471, 2011.
- FU, P.; WU, F.; LIU, C.; et al. Fluorescence characterization of dissolved organic matter in an urban river and its complexation with Hg(II). **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 1668–1679, 2007.
- GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.
- GILLIS, J. D.; PRICE, G. W.; PRASHER, S. Lethal and sub-lethal effects of triclosan toxicity to the earthworm *Eisenia fetida* assessed through GC–MS metabolomics. **Journal of Hazardous Materials**, 2016.
- GORGA, M.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Multi-residue analytical method for the

determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1295, p. 57–66, 2013.

GRENNI, P.; PATROLECCO, L.; ADEMOLLO, N.; TOLOMEI, A.; BARRA CARACCILO, A. Degradation of Gemfibrozil and Naproxen in a river water ecosystem. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 158–164, 2013.

HAMAN, C.; DAUCHY, X.; ROSIN, C.; MUNOZ, J. F. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. **Water Research**, v. 68, p. 1–11, 2015.

HAMID, H.; ESKICIOGLU, C. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. **Water Research**, v. 46, n. 18, p. 5813–5833, 2012.

HECKMANN, L.-H.; CALLAGHAN, A.; HOOPER, H. L.; et al. Chronic toxicity of ibuprofen to *Daphnia magna*: Effects on life history traits and population dynamics. **Toxicology letters**, v. 172, n. 3, p. 137–145, 2007.

HERNANDO, M. D.; PETROVIC, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. Analysis by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry and acute toxicity evaluation for β -blockers and lipid-regulating agents in wastewater samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1046, n. 1-2, p. 133–140, 2004.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censos Demográficos 2010**. Ministérios do Planejamento, Orçamento e Gestão, Rio de Janeiro, 2010.

IDE, A. H. **Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no rio Iguaçu e seus afluentes**. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

IDE, A. H.; CARDOSO, F. D.; MARQUES, M. DOS S.; et al. Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação por Esgotos Domésticos na Bacia do Alto Iguaçu. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 18, n. 2, p. 201–211, 2013.

IPARDES. Instituto paranaense de desenvolvimento econômico e social. **Caderno estatístico do município de Ponta Grossa**. Curitiba, 2017.

IPARDES. Instituto paranaense de desenvolvimento econômico e social. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável por Bacias Hidrográficas do Estado do Paraná**. Curitiba, 2013.

ISIDORI, M.; LAVORGNA, M.; NARDELLI, A.; et al. Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. **Science of the Total Environment**, v. 348, n. 1-3, p. 93–101, 2005.

ISLAS-FLORES, H.; GÓMEZ-OLIVÁN, L. M.; GALAR-MARTÍNEZ, M.; et al. Diclofenac-induced oxidative stress in brain, liver, gill and blood of common carp (*Cyprinus carpio*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 92, p. 32–38, 2013.

JACOBS, L. E.; FIMMEN, R. L.; CHIN, Y. P.; MASH, H. E.; WEAVERS, L. K. Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water. **Water Research**, v. 45, n. 15, p. 4449–4458, 2011.

JAMES, C. A.; MILLER-SCHULZE, J. P.; ULTICAN, S.; GIPE, A. D.; BAKER, J. E. Evaluating Contaminants of Emerging Concern as tracers of wastewater from septic systems. **Water Research**, v. 101, p. 241–251, 2016.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13–25, 2010.

JIANG, J. Q.; ZHOU, Z.; SHARMA, V. K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 292–300, 2013.

KALSCHEUR, K. N.; PENSKAR, R. R.; DALEY, A. D.; et al. Effects of anthropogenic inputs on the organic quality of urbanized streams. **Water Research**, v. 46, n. 8, p. 2515–2524, 2012.

KAWABATA, K.; SUGIHARA, K.; SANOH, S.; KITAMURA, S.; OHTA, S. Ultraviolet-photoproduct of acetaminophen: Structure determination and evaluation of ecotoxicological effect. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 249, p. 29–35, 2012.

KLIEGMAN, S.; EUSTIS, S. N.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. Experimental and theoretical insights into the involvement of radicals in triclosan phototransformation. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 13, p. 6756–6763, 2013.

KNAPIK, H. G.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R. DE; et al. Biodegradability of anthropogenic organic matter in polluted rivers using fluorescence, UV, and BDOC measurements. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 3, p. 1–15, 2015.

KNAPIK, H.G. **Organic matter characterization and modeling in polluted rivers for water quality planning and management**. 281 f. Tese (doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

KNAPIK, H. G.; VICENTE, C.; FERNANDES, S. Aplicabilidade de técnicas de espectroscopia e da concentração de carbono orgânico dissolvido na caracterização da matéria orgânica em rios urbanos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 19, p. 214–225, 2014.

KOLPIN, D.; FURLONG, E.; ZAUGG, S. Pharmaceuticals , Hormones , and Other Organic Wastewater Contaminants in U . S . Streams , 1999-2000: A National Reconnaissance. **Journal of Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1202–1211, 2002.

KOMESLI, O. T.; MUZ, M.; AK, M. S.; BAKIRDERE, S.; GOKCAY, C. F. Occurrence, fate and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in Turkish wastewater treatment plants. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 202–208, 2015.

KRAMER, R. D. **Avaliação do desempenho ambiental de uma ETE considerando a presença dos contaminantes emergentes**. 201f. Tese (doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H.; et al. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 3, p. 657–667, 2015.

LI, W.; GAO, L.; SHI, Y.; et al. Spatial distribution , temporal variation and risks of parabens and their chlorinated derivatives in urban surface water in Beijing , China. **Science of the Total Environment**, v. 539, p. 262–270, 2016.

LIANG, C.; LAN, Z.; ZHANG, X.; LIU, Y. Mechanism for the primary transformation of acetaminophen in a soil/water system. **Water Research**, v. 98, p. 215–224, 2016.

LIN, A. Y.-C.; REINHARD, M. Photodegradation of Common Environmental Pharmaceuticals and Estrogens in River Water. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 6, p. 1303, 2005.

LIN, T.; GIBSON, V.; CUI, S.; et al. Managing urban nutrient biogeochemistry for sustainable urbanization. **Environmental Pollution**, v. 192, p. 244–250, 2014.

LOPES, V. S. A.; RIENTE, R. R.; SILVA, A. A. DA; et al. Development of a solid-phase extraction system modified for preconcentration of emerging contaminants in large sample volumes from rivers of the lagoon system in the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, n. 1, p. 572–577, 2016.

LÓPEZ-SERNA, R.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Occurrence and distribution of multi-class pharmaceuticals and their active metabolites and transformation products in the Ebro River basin (NE Spain). **Science of The Total Environment**, v. 440, p. 280–289, 2012.

MACHADO, K. S.; CARDOSO, F. D.; AZEVEDO, J. C. R.; BRAGA, C. B. Occurrence of female sexual hormones in the Iguazu river basin, Curitiba, Paraná State, Brazil. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 36, n. 3, p. 421–427, 2014.

MARTÍN, J.; CAMACHO-MUÑOZ, D.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239-240, p. 40–47, 2012.

MASZKOWSKA, J.; STOLTE, S.; KUMIRSKA, J.; et al. Beta-blockers in the environment: Part I. Mobility and hydrolysis study. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 1112–1121, 2014a.

MASZKOWSKA, J.; STOLTE, S.; KUMIRSKA, J.; et al. Beta-blockers in the environment: Part II. Ecotoxicity study. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 1122–1126, 2014b.

MATILAINEN, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 80, n. 4, p. 351–365, 2010.

MENG, F.; HUANG, G.; YANG, X.; et al. Identifying the sources and fate of anthropogenically impacted dissolved organic matter (DOM) in urbanized rivers. **Water Research**, v. 47, n. 14, p. 5027–5039, 2013.

METCALFE, C. D.; MIAO, X.-S.; KOENIG, B. G.; STRUGER, J. Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 22, n. 12, p. 2881–2889, 2003.

MIMEAULT, C.; WOODHOUSE, A. J.; MIAO, X. S.; et al. The human lipid regulator, gemfibrozil bioconcentrates and reduces testosterone in the goldfish, *Carassius auratus*. **Aquatic Toxicology**, v. 73, n. 1, p. 44–54, 2005.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na Bacia do Alto Iguaçu/PR**. 166f. Tese (doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

MOORE, M. T.; GREENWAY, S. L.; FARRIS, J. L.; GUERRA, B. Assessing caffeine as an emerging environmental concern using conventional approaches. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 54, n. 1, p. 31–35, 2008.

NGUYEN, H. V. M.; HUR, J.; SHIN, H. S. Changes in spectroscopic and molecular weight characteristics of dissolved organic matter in a river during a storm event. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 212, n. 1-4, p. 395–406, 2010.

NORMAN, A. W.; HENRY, H. L. Estrogens and Progestins. **Hormones**. p.275–296, 2015.

NSIBANDE, S. A.; FORBES, P. B. C. Fluorescence detection of pesticides using quantum dot materials – A review. **Analytica Chimica Acta**, 2017.

OISHI, S. Effects of propyl paraben on the male reproductive system. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, n. 12, p. 1807–1813, 2002.

OSAWA, R. A.; IDE, A. H.; MARIANA, N.; MONTEIRO, F. Determinação de fármacos anti-hipertensivos em águas superficiais na região metropolitana de Curitiba. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, p. 1039–1050, 2015.

PECK, A. M. Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, n. 4, p. 907–939, 2006.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: Synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, n. 18, p. 4552–4562, 2002.

PINESE, J.P.P., Síntese geológica da bacia do rio Tibagi. In. __. **A Bacia do Rio Tibagi**. Londrina, 2002.

POHLER, H. Caffeine Intoxication and Addiction. **Journal for Nurse Practitioners**, v. 6, n. 1, p. 49–52, 2010.

POIRIER-LARABIE, S.; SEGURA, P. A.; GAGNON, C. Degradation of the pharmaceuticals diclofenac and sulfamethoxazole and their transformation products under controlled environmental conditions. **Science of the total environment**, v. 557-558, p. 257–267, 2016.

QUEIROZ, F. B.; BRANDT, E. M. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; AFONSO, R. J. C. F. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. **Water Science and Technology**, v. 66, n. 12, p. 2562–2569, 2012.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. Campinas. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

RAYMOND, P. A.; HARTMANN, J.; LAUERWALD, R.; et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters. **Nature**, v. 503, n. 7476, p. 355–359, 2013.

REIS FILHO, W. R.; ARAÚJO, J. C. DE; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: Contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817–822, 2006.

ROGALSKI, S.R. **Índice de degradação ambiental da bacia hidrográfica do Arroio Olarias, em Ponta Grossa - PR, entre 1980 e 2005**. Dissertação (Mestrado em Gestão do Território). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

SANTANA, J. DA S. Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal. , p. 101, 2013.

SANTOS, M. M. DOS; BREHM, F. D. A.; FILIPPE, T. C.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. DE. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 21, n. 3, p. 603–617, 2016.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 45–95, 2010.

SANTOS, M. M. DOS; BREHM, F. D. A.; FILIPPE, T. C.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J.

C. R. DE. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil : a problem of emerging compounds in an emerging country. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 21, n. 3, p. 603–617, 2016.

SBS. Sociedade Brasileira de Cardiologia. Capítulo 1: Conceituação, epidemiologia e prevenção primária. **Revista Brasileira de Hipertensão**. v. 17, n. 1, p. 7-10. 2010

SBS. Sociedade Brasileira de Cardiologia. Capítulo 6: Tratamento medicamentoso. **Revista Brasileira de Hipertensão**. v. 17, n. 1, p. 31-43. 2010

SHARP, E. L.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. **Science of the Total Environment**, v. 363, n. 1-3, p. 183–194, 2006.

SENESI, N.; LIANO, T.M.; PROVENZIANO, M.R.; BRUNETTI, G. Spectroscopy and compositional comparative characterization of IHSS reference and standard fulvic and humic acids of various origin. **The Science of the Total Environment**. v. 81-82, p. 143-156, 1989.

SILVA, C. P.; LIMA, D. L. D.; SCHNEIDER, R. J.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I. Evaluation of the anthropogenic input of caffeine in surface waters of the north and center of portugal by ELISA. **Science of the Total Environment**, v. 479-480, n. 1, p. 227–232, 2014.

SONI, M. G.; CARABIN, I. G.; BURDOCK, G. A. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, n. 7, p. 985–1015, 2005.

STANCOVÁ, V.; ZIKOVÁ, A.; SVOBODOVÁ, Z.; KLOAS, W. Effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug(NSAID) naproxen on gene expression of antioxidant enzymes in zebrafish (Danio rerio). **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 40, n. 2, p. 343–348, 2015.

STANLEY, J. K.; RAMIREZ, A. J.; MOTTALEB, M.; CHAMBLISS, C. K.; BROOKS, B. W. Enantiospecific toxicity of the beta-blocker propranolol to *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 25, n. 7, p. 1780–1786, 2006.

STUMPF, M.; STUMPF, M.; TERNES, T. A.; et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, p. 135–141, 1999.

TERNES, T. A.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, p. 393–398, 2004.

USEPA. Environmental Protection Agency of United State. **Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis**. Washington DC, 1997.

VALCÁRCEL, Y.; GONZÁLEZ ALONSO, S.; RODRÍGUEZ-GIL, J. L.; GIL, A.; CATALÁ, M. Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. **Chemosphere**, v. 84, n. 10, p. 1336–1348, 2011.

VANE, J. R.; BOTTING, R. M. Anti-inflammatory drugs and their mechanism of action. **Inflammation Research**, v. 47, p. 78–87, 1998.

VERLICCHI, P.; AUKIDY, M. AL; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. **Science of The Total Environment**, v. 429, p. 123–155, 2012.

VIGLINO, L.; PRÉVOST, M.; SAUVÉ, S. High throughput analysis of solid-bound endocrine disruptors by LDTD-APCI-MS/MS. **Journal of environmental monitoring: JEM**, v. 13, n. 3, p. 583–590, 2011.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas GERAIS, 2005.

VULAVA, V. M.; CORY, W. C.; MURPHEY, V. L.; ULMER, C. Z. Sorption, photodegradation, and chemical transformation of naproxen and ibuprofen in soils and water. **Science of The Total Environment**, v. 565, p. 1063–1070, 2016.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale , in surface and groundwaters intended to human consumption. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2929–2934, 2011.

WANG, S.; GUNSCH, C. K. Effects of selected pharmaceutically active compounds on the ammonia oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea*. **Chemosphere**, v. 82, n. 4, p. 565–572, 2011.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: Influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, v. 236, n. 3–4, p. 202–222, 2000.

WU, F. C.; KOTHAWALA, D. N.; EVANS, R. D.; DILLON, P. J.; CAI, Y. R. Relationships between DOC concentration, molecular size and fluorescence properties of DOM in a stream. **Applied Geochemistry**, 2007.

XU, J.; YIN, K.; LIU, H.; et al. A comparison of eutrophication impacts in two harbours in Hong Kong with different hydrodynamics. **Journal of Marine Systems**, v. 83, n. 3–4, p. 276–286, 2010.

XUE, J.; KANNAN, K. Accumulation profiles of parabens and their metabolites in fish, black bear, and birds, including bald eagles and albatrosses. **Environment International**, v. 94, p. 546–553, 2016.

YANG, L.; CHEN, C.-T. A.; LUI, H.-K.; ZHUANG, W.-E.; WANG, B.-J. Effects of microbial transformation on dissolved organic matter in the east Taiwan Strait and implications for carbon and nutrient cycling. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 180, p. 59–68, 2016.

YANG, Y. Y.; GRAY, J. L.; FURLONG, E. T.; et al. Steroid hormone runoff from agricultural test plots applied with municipal biosolids. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 5, p. 2746–2754, 2012.

YAZDANKHAH, S. P.; SCHEIE, A. A; HØIBY, E. A.; et al. Triclosan and antimicrobial resistance in bacteria: an overview. **Microbial drug resistance (Larchmont, N.Y.)**, v. 12, n. 2, p. 83–90, 2006.

YOU, L.; TUNG, V.; PAL, A.; et al. Investigation of pharmaceuticals , personal care products and endocrine disrupting chemicals in a tropical urban catchment and the influence of environmental factors. **Science of the Total Environment**, v. 536, p. 955–963, 2015.

YU, H.; SONG, Y.; LIU, R.; et al. Identifying changes in dissolved organic matter content and characteristics by fluorescence spectroscopy coupled with self-organizing map and classification and regression tree analysis during wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 113, p. 79–86, 2014.

YU, Y.; HUANG, Q.; WANG, Z.; et al. Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China. **Journal of environmental monitoring : JEM**, v. 13, n. 2, p. 871–878, 2011.

ZARRELLI, A.; DELLAGRECA, M.; IESCE, M. R.; et al. Ecotoxicological evaluation of caffeine and its derivatives from a simulated chlorination step. **Science of the Total Environment**, v. 470-471, p. 453–458, 2014.

APÊNDICE

APÊNDICE 1. PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS PARTE I

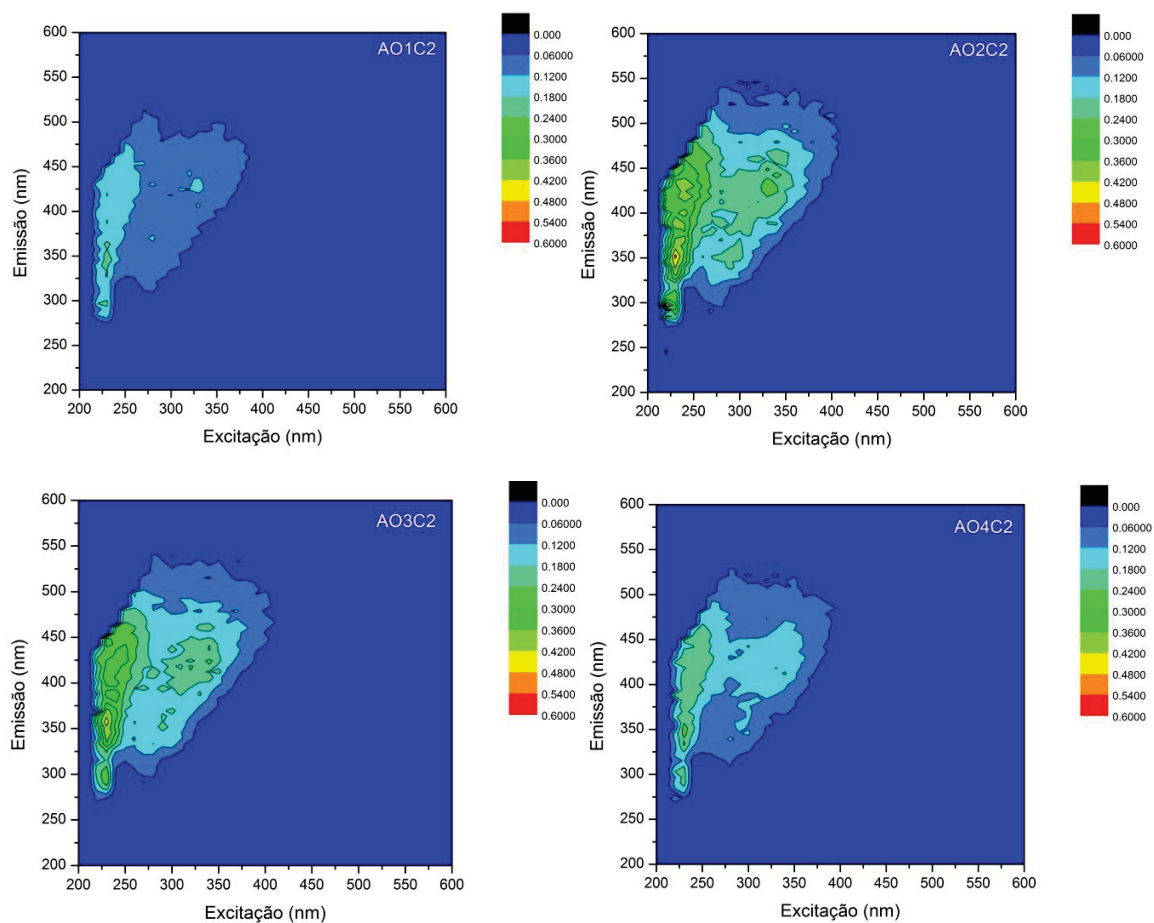
Parâmetros Físicos e Químicos – Parte I							
Pontos	Coleta	TDS (mg L ⁻¹)	pH	Condutividade (uS/cm)	Turbidez (NTU)	T H ₂ O (°C)	Salinidade
AO1	C1	109	7,02	197	42,2	19,9	0,10
	C2	95	8,58	170	12,2	19,6	0,09
	C3	142	6,89	230	21,0	14,9	0,14
	C4	121	7,09	202	106	16,1	0,12
AO2	C1	83	6,42	152	22,1	20,5	0,08
	C2	84	8,55	154	77,3	20,2	0,08
	C3	110	6,73	177	23,6	14,7	0,10
	C4	92	6,60	153	64	16,2	0,09
AO3	C1	-	6,21	125	27,8	19,8	0,07
	C2	77	7,91	134	50,6	18,5	0,09
	C3	96	7,15	155	26,3	14,9	0,09
	C4	84	6,30	141	27,7	16,3	0,08
AO4	C1	75	7,08	138	212	21	0,07
	C2	91	6,89	162	83,6	19,9	0,09
	C3	97	6,84	159	34,7	15,8	0,09
	C4	144	5,30	247	31,2	17,5	0,14
RV1	C1	14	6,82	26	21,7	20,1	0,01
	C2	14	6,82	25	22,9	20,1	0,01
	C3	26	6,60	41	5,73	14,4	0,02
	C4	12	7,75	210	5	17,3	0,01
RV2	C1	35	6,87	64	64,7	20,7	0,03
	C2	37	6,82	68	18,8	20,7	0,03
	C3	55	6,72	89	24,9	14,3	0,05
	C4	28	7,88	48	13,3	17,1	0,03
RV3	C1	23	6,63	43	53,7	21,8	0,02
	C2	27	6,81	27	20,0	22,0	0,02
	C3	43	6,64	69	23,9	14,3	0,04
	C4	22	7,77	38	20,7	17,8	0,02
AR1	C1	78	7,20	157	102	20,4	0,07
	C2	86	6,90	58	11,1	20,0	0,08
	C3	109	7,65	177	2,49	15,1	0,10
	C4	71	8,11	118	21,8	16,3	0,07
AR2	C1	111	7,30	212	142	22,7	0,10
	C2	120	7,59	232	19,3	23,3	0,11
	C3	174	7,27	174	13,9	16,6	0,17
	C4	115	8,18	197	20,8	17,4	0,11
AR3	C1	93	7,09	184	114	24,6	0,09
	C2	136	7,50	272	47,4	25,1	0,13
	C3	148	7,40	148	5,65	16,5	0,14
	C4	96	8,24	166	23,2	17,9	0,09
AR4	C1	69	6,96	128	38,3	21	0,06
	C2	86	7,60	158	19,7	20,3	0,08
	C3	109	7,42	181	8,75	15,7	0,10
	C4	112	8,19	191	33,3	17,4	0,11

APÊNDICE 2. PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS PARTE II

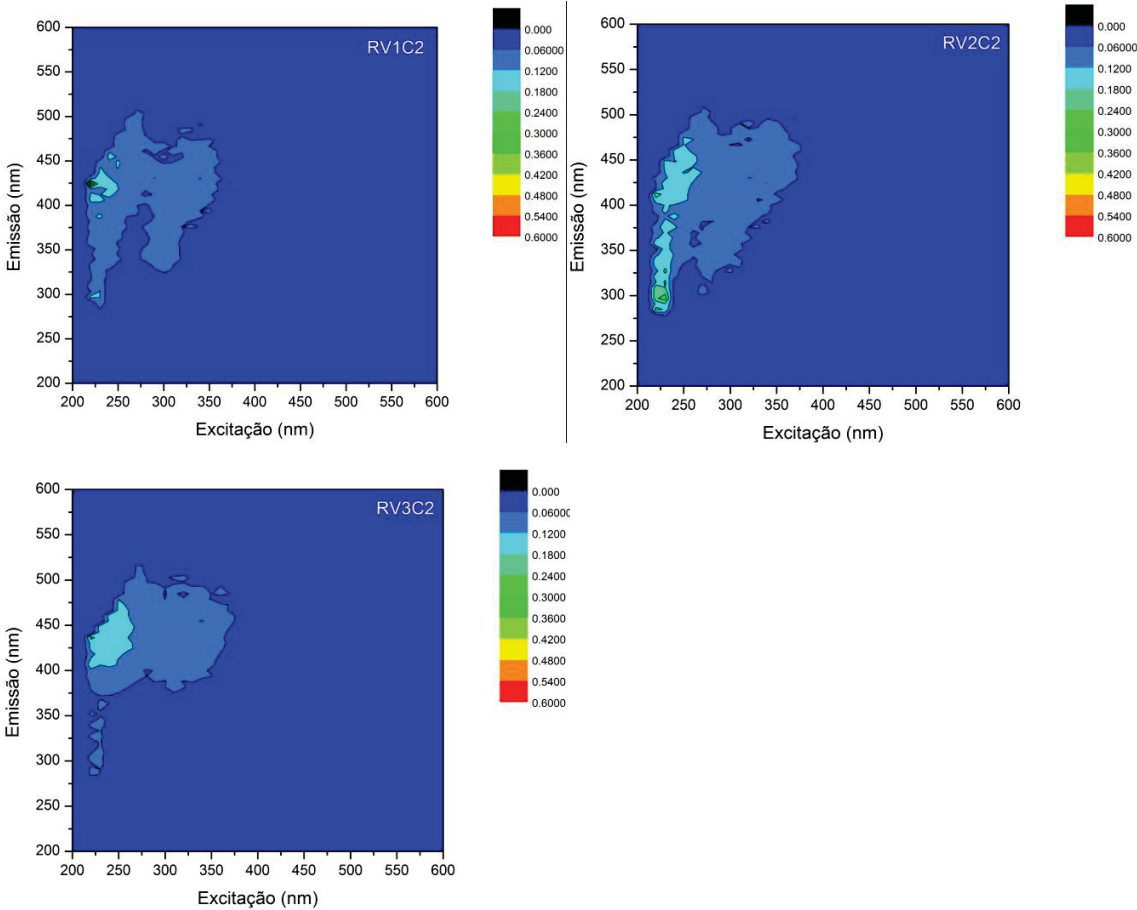
Parâmetros Físicos e Químicos – Parte II								
Pontos	Coleta	Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	OD (%)	OD (mg L ⁻¹)	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)
AO1	C1	74,30	44,2	3,85	0,44	0,18	3,64	0,38
	C2	82,05	52,6	4,90	5,11	0,23	2,24	0,31
	C3	15,56	39,6	3,65	1,90	0,79	1,36	0,21
	C4	28,84	26,0	2,30	3,25	0,29	2,57	0,44
AO2	C1	73,80	66,2	5,32	0,47	0,20	2,15	0,04
	C2	85,70	56,2	4,63	1,41	0,13	2,34	0,07
	C3	16,71	51,6	4,92	1,11	0,46	1,19	0,03
	C4	24,31	63,1	5,60	1,13	0,28	4,32	0,17
AO3	C1	61,10	77,8	6,51	0,86	0,18	4,50	0,00
	C2	70,85	65,0	5,88	1,03	0,20	2,52	0,02
	C3	14,15	53,6	4,96	0,89	0,45	1,36	0,02
	C4	25,27	55,0	4,91	0,53	0,26	4,62	0,15
AO4	C1	51,30	63,8	5,44	1,48	0,15	1,68	0,35
	C2	62,80	52,1	4,47	4,25	0,16	1,71	0,85
	C3	10,96	57,7	5,29	2,01	0,39	1,15	0,27
	C4	37,70	32,9	2,91	8,33	0,08	3,11	0,29
RV1	C1	07,96	93,5	7,70	0,47	0,01	1,12	0,02
	C2	06,98	97,0	8,14	0,01	0,01	6,83	0,01
	C3	01,03	97,1	9,00	0,08	0,04	1,25	0,00
	C4	07,11	63,3	5,56	0,69	0,04	1,89	0,16
RV2	C1	23,65	90,1	7,19	0,21	0,07	1,57	0,01
	C2	26,05	90,1	7,50	0,38	0,09	1,08	0,00
	C3	10,34	64,1	5,97	0,60	0,22	1,89	0,03
	C4	08,59	62,7	5,53	0,59	0,12	1,48	0,13
RV3	C1	23,96	85	6,93	0,15	0,02	1,03	0,01
	C2	26,50	89,7	7,41	0,37	0,01	2,38	0,00
	C3	04,40	75,4	7,30	0,59	0,10	1,85	0,03
	C4	10,10	64,5	5,60	1,24	0,03	2,39	0,22
AR1	C1	48,73	-	6,30	0,08	0,10	8,28	0,08
	C2	44,98	73	6,20	0,26	0,14	5,71	0,19
	C3	07,18	91,3	8,40	0,27	0,28	3,74	0,04
	C4	15,21	63,4	5,70	0,37	0,22	3,72	0,27
AR2	C1	75,40	59,4	4,62	0,99	0,30	9,00	0,17
	C2	92,80	75,2	5,92	1,60	0,19	3,93	0,17
	C3	20,27	63,5	5,76	5,64	0,90	3,39	0,18
	C4	30,39	54,1	4,75	5,27	0,45	1,11	0,56
AR3	C1	73,90	69,3	5,17	0,26	0,08	3,25	0,14
	C2	109,05	08,0	0,60	5,73	0,17	1,85	0,50
	C3	17,70	69,2	6,23	6,11	0,69	2,42	0,16
	C4	27,80	67,3	5,90	1,85	0,43	1,06	0,30
AR4	C1	67,00	46,4	4,20	0,81	0,18	2,73	0,19
	C2	79,30	27,7	2,33	3,94	0,09	1,57	0,29
	C3	16,08	36,2	3,40	1,51	0,51	1,56	0,12
	C4	34,46	24,1	2,10	6,74	0,16	2,72	0,71

Nota: OD – oxigênio dissolvido, N-NH₃ – N-amoniaco, N-NO₃ – nitrato, N-NO₂ – nitrito,
P-PO₄³⁻ – ortofosfato

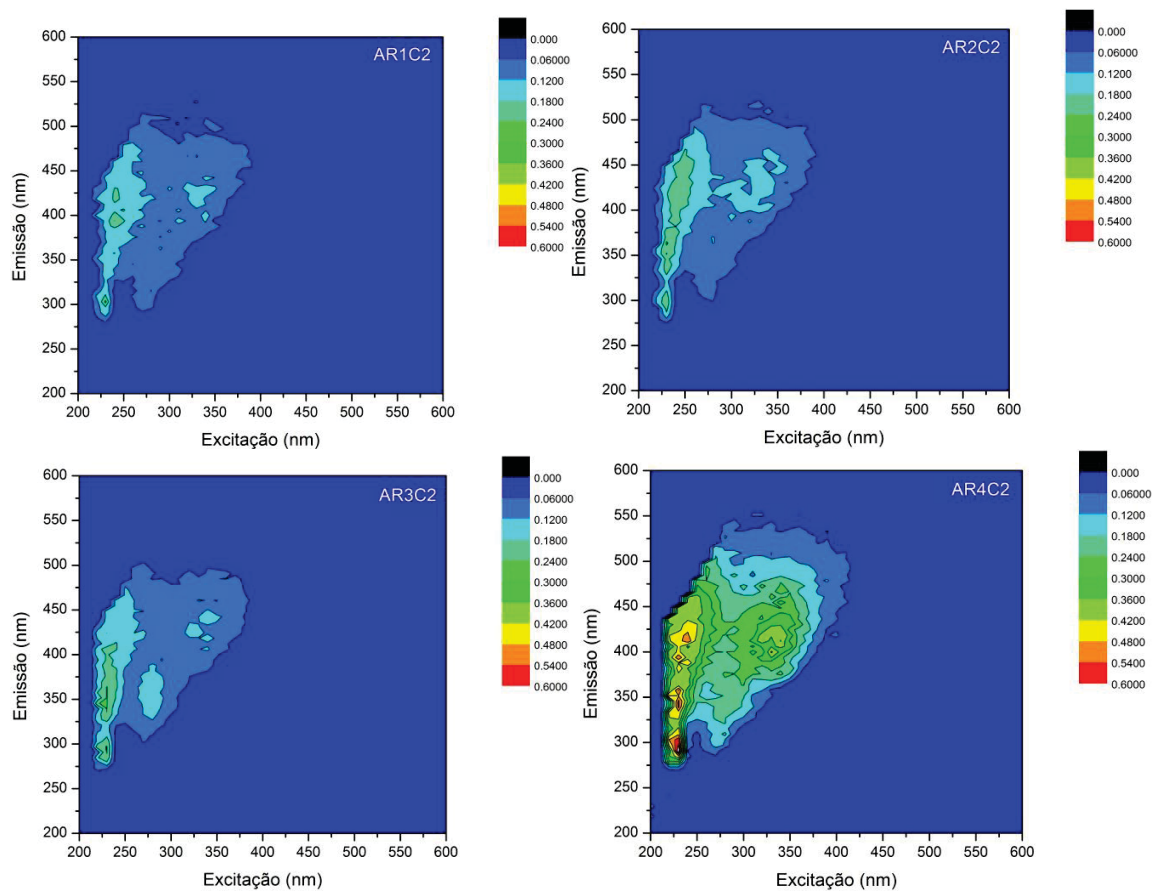
APÊNDICE 3. MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO -
ARROIO OLARIAS COLETA 2



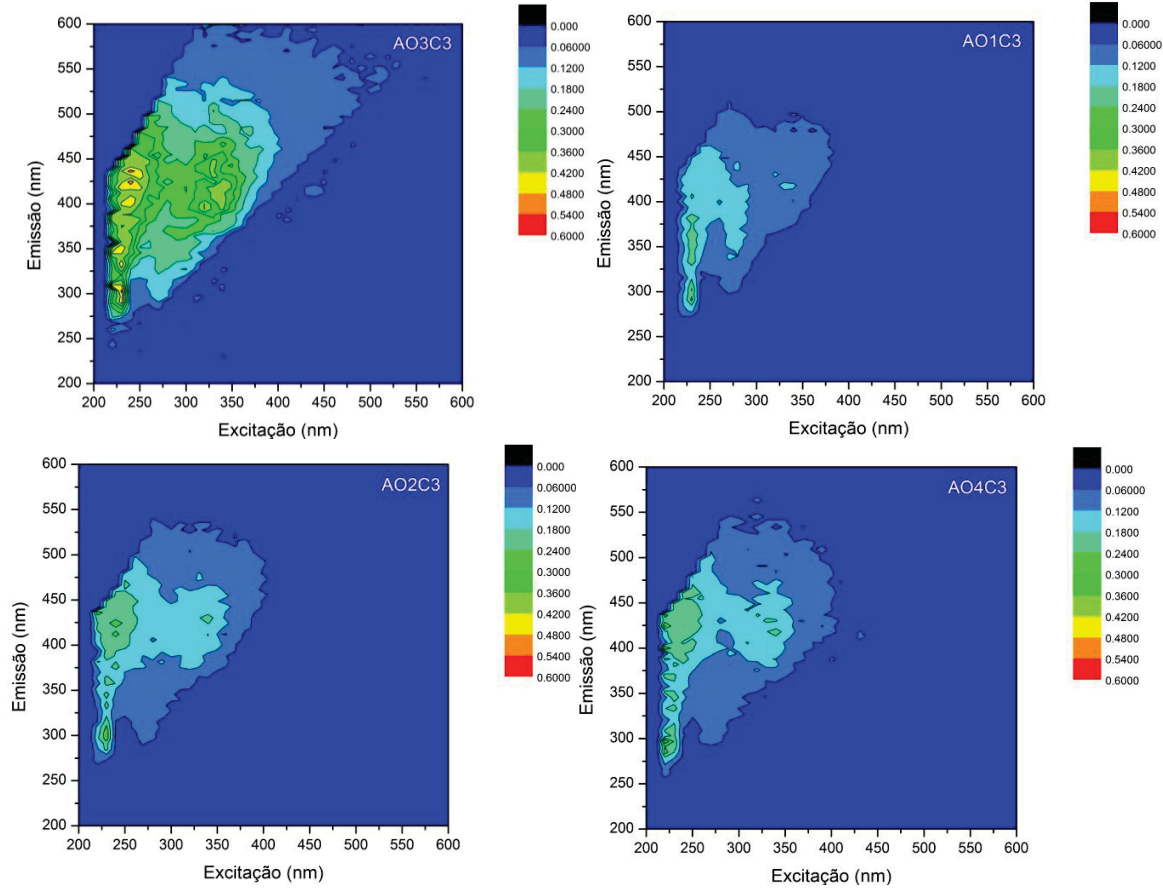
APÊNDICE 4. MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO –
RIO VERDE COLETA 2



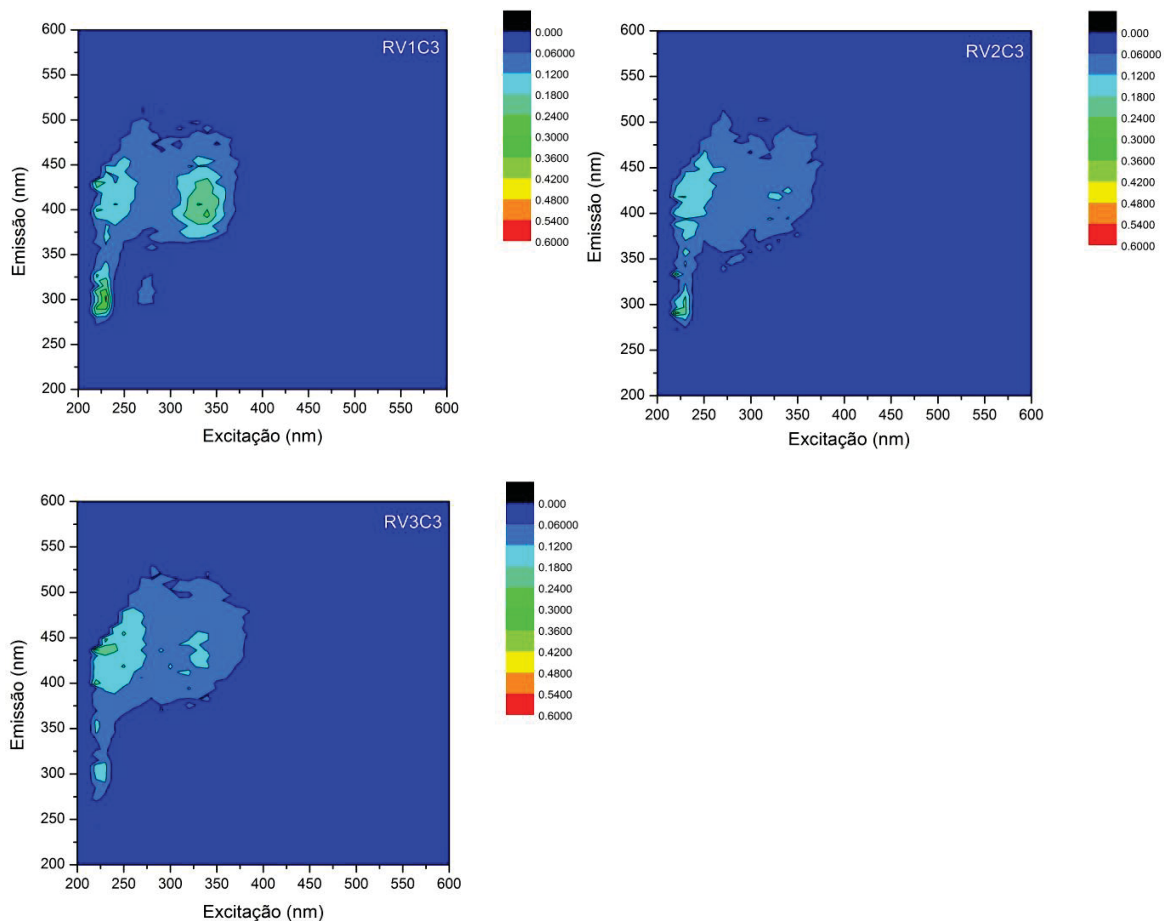
APÊNDICE 5. MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO –
ARROIO RONDA COLETA 2



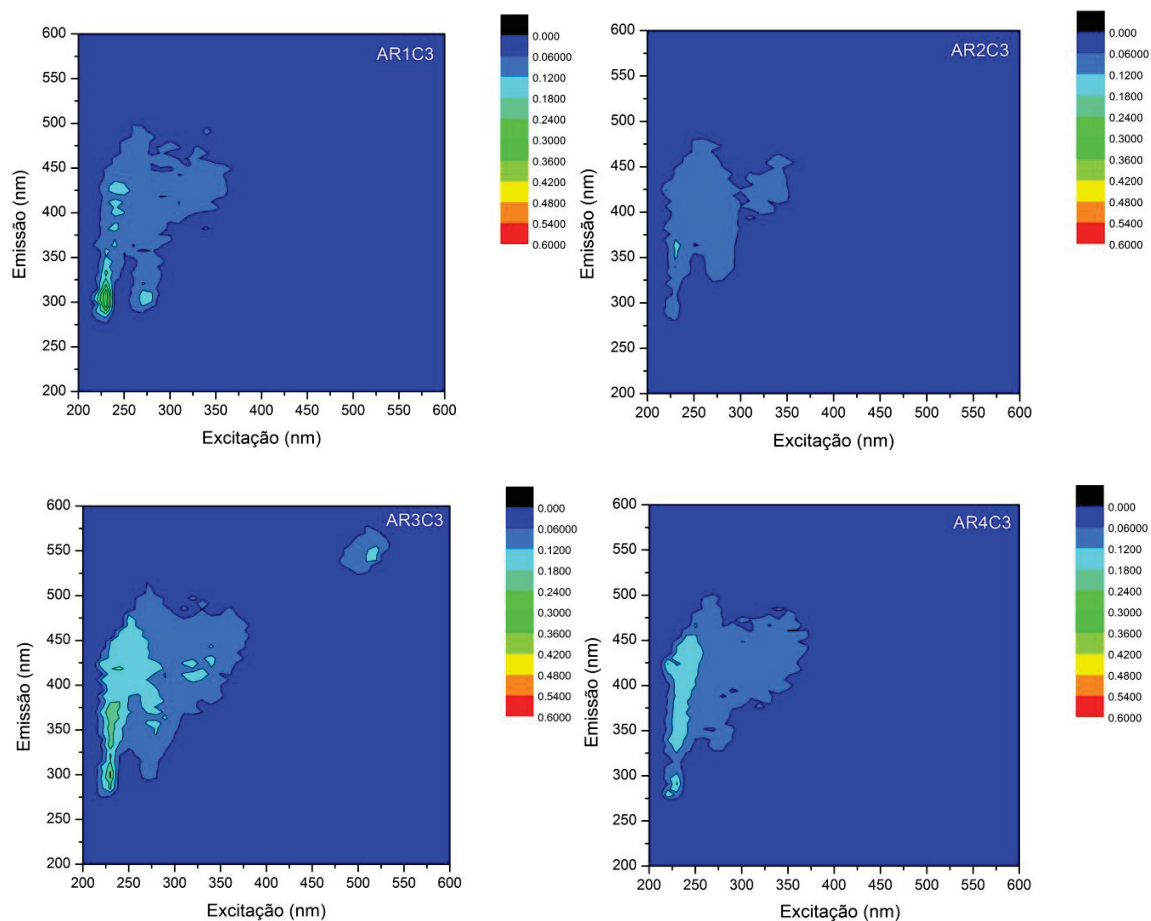
APÊNDICE 6. MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO –
ARROIO OLARIAS COLETA 3



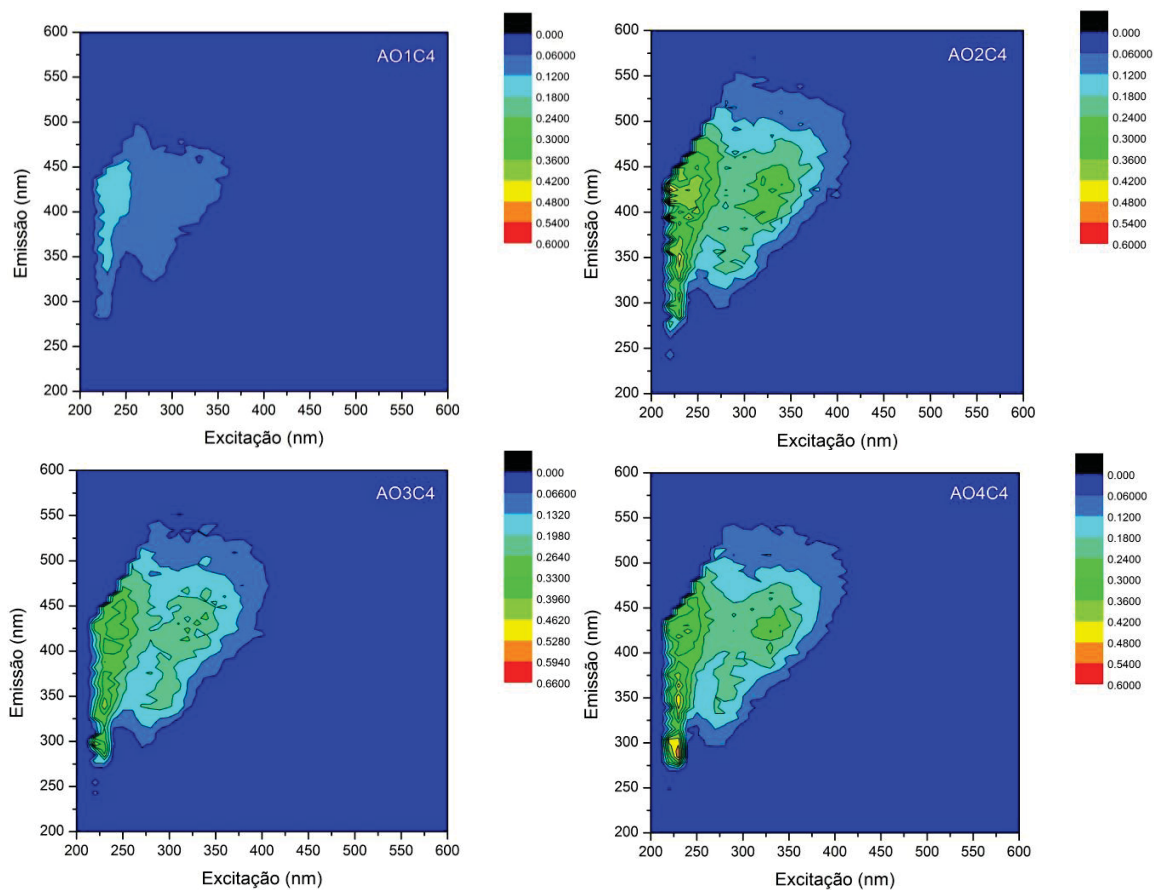
APÊNDICE 7. MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO –
RIO VERDE COLETA 3



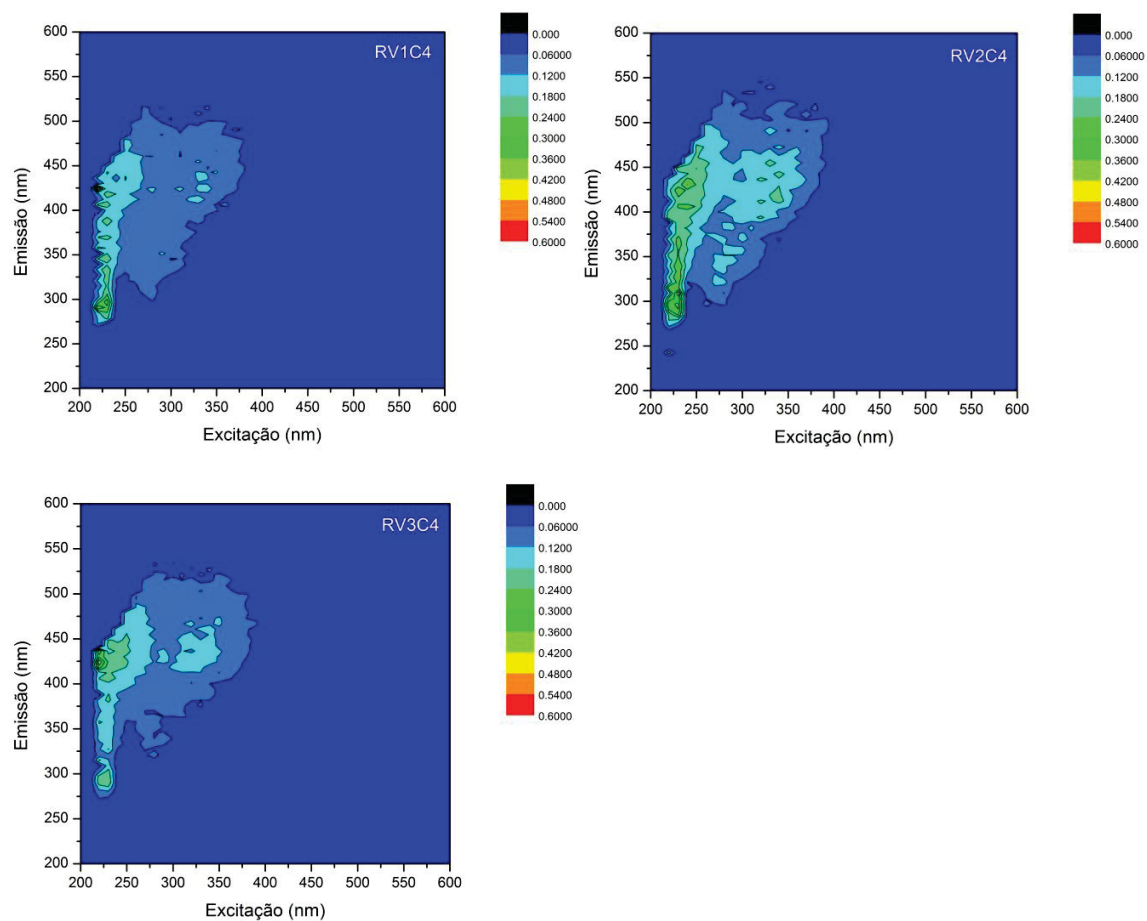
APÊNDICE 8. MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO –
ARROIO RONDA COLETA 3



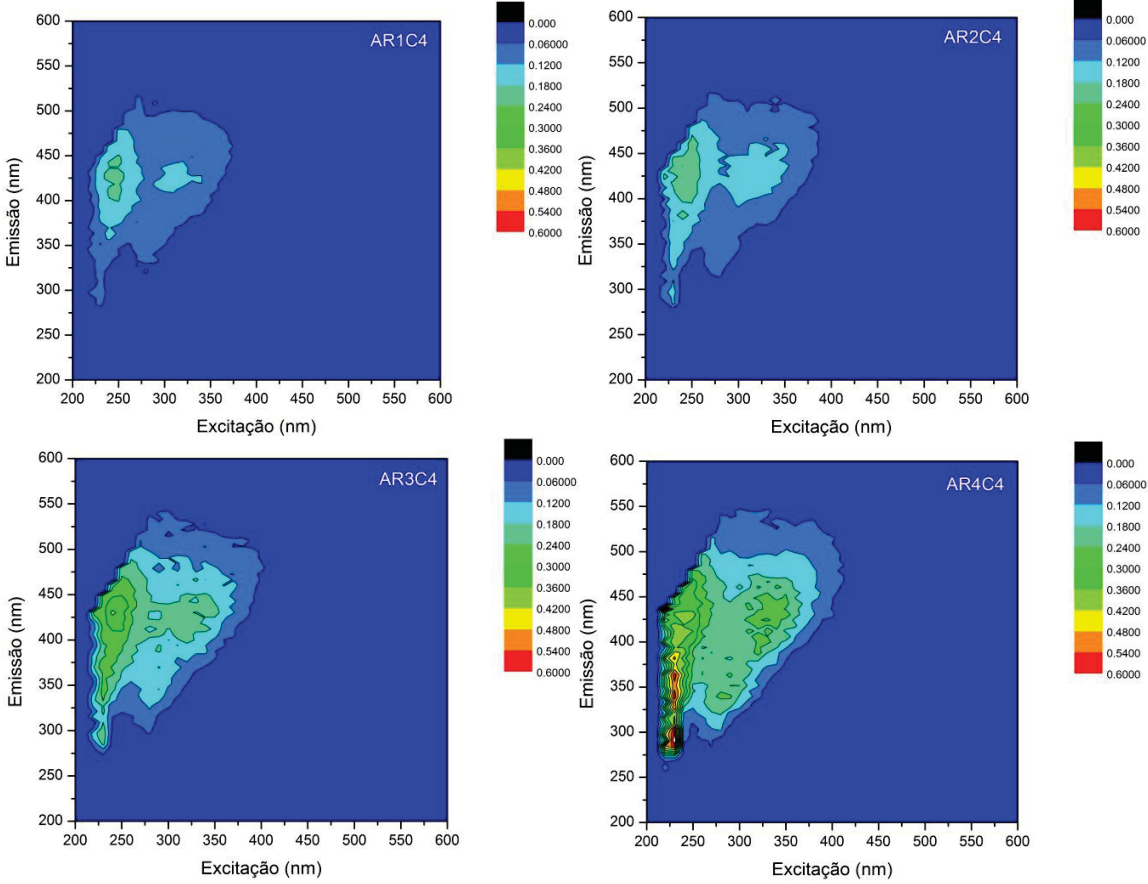
APÊNDICE 9. MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO –
ARROIO OLARIAS COLETA 4



APÊNDICE 10. MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO –
RIO VERDE COLETA 4



APÊNDICE 11. MATRIZES DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO –
ARROIO RONDA COLETA 4



**APÊNDICE 12. INTENSIDADES DOS PICOS DE FLUORESCÊNCIA DAS MATRIZES
DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO**

Intensidades picos de fluorescência - IF (u.a)						
Pontos	Coleta	A	C	T1	T2	B
AO1	C2	0,20	0,14	0,12	0,23	0,18
	C3	0,19	0,13	0,15	0,24	0,18
	C4	0,17	0,10	0,08	0,17	0,12
AO2	C2	0,37	0,27	0,21	0,50	0,28
	C3	0,24	0,21	0,13	0,21	0,20
	C4	0,49	0,32	0,22	0,46	0,29
AO3	C2	0,35	0,27	0,23	0,45	0,21
	C3	0,54	0,45	0,27	0,47	0,47
	C4	0,37	0,33	0,24	0,49	0,31
AO4	C2	0,23	0,20	0,13	0,28	0,20
	C3	0,23	0,22	0,11	0,22	0,26
	C4	0,39	0,31	0,22	0,51	0,52
RV1	C2	0,16	0,12	0,09	0,11	0,08
	C3	0,20	0,28	0,07	0,13	0,25
	C4	0,26	0,17	0,13	0,24	0,26
RV2	C2	0,18	0,13	0,10	0,18	0,20
	C3	0,18	0,14	0,07	0,15	0,16
	C4	0,28	0,22	0,15	0,33	0,30
RV3	C2	0,17	0,12	0,04	0,09	0,07
	C3	0,23	0,15	0,06	0,13	0,12
	C4	0,24	0,16	0,08	0,21	0,17
AR1	C2	0,18	0,16	0,13	0,19	0,10
	C3	0,11	0,13	0,08	0,15	0,15
	C4	0,17	0,14	0,09	0,13	0,08
AR2	C2	0,19	0,18	0,14	0,26	0,16
	C3	0,12	0,08	0,09	0,13	0,09
	C4	0,21	0,17	0,10	0,18	0,13
AR3	C2	0,19	0,15	0,14	0,24	0,24
	C3	0,18	0,14	0,13	0,22	0,19
	C4	0,31	0,27	0,18	0,31	0,20
AR4	C2	0,53	0,44	0,24	0,59	0,50
	C3	0,15	0,11	0,08	0,19	0,20
	C4	0,40	0,35	0,26	0,66	0,61

Nota: A e C: substâncias húmicas e fúlvicas; T1 e T2: triptofano; B: Tirosina.

APÊNDICE 13. CONCENTRAÇÃO DETECTADAS DE ANTI-INFLAMATÓRIOS E ANALGÉSICOS NOS PONTOS AMOSTRADOS

Anti-inflamatórios e Analgésicos (ng L⁻¹)								
Pontos	Coleta	IBU	DIC	PARA	AAS	AS	NAP	CET
AO1	C1	1492,82	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	C2	<LD	116,8	<LD	<LD	194,58	<LD	211,76
	C3	498,63	<LD	<LQ	<LD	625,51	286,40	<LD
	C4	986,97	<LD	<LD	<LD	382,08	<LD	<LD
AO2	C1	1061,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	C2	<LD	<LD	1695,24	<LD	<LD	<LD	65,12
	C3	467,97	<LD	317,60	<LD	234,96	<LD	37,93
	C4	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	77,34
AO3	C1	67,84	<LD	<LD	<LQ	691,91	<LD	<LD
	C2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	87,68
	C3	404,23	<LD	<LQ	<LD	166,53	<LD	<LD
	C4	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	131,59
AO4	C1	170,40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	C2	<LD	165,2	<LD	<LD	<LD	<LD	121,52
	C3	608,80	<LD	<LQ	<LD	215,64	126,91	42,82
	C4	547,95	<LD	<LD	<LD	671,92	<LD	504,54
RV1	C1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	C2	<LD	<LD	<LD	<LD	771,38	<LD	<LD
	C3	390,80	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
	C4	<LD	<LD	<LD	226,10	172,43	<LD	41,99
RV2	C1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	C2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	C3	595,15	<LD	<LD	228,87	345,81	<LD	<LD
	C4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	105,96	73,19
RV3	C1	1960,61	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	C2	<LD	<LD	2436,24	<LD	268,74	<LD	<LD
	C3	365,66	<LD	<LQ	<LQ	222,66	<LD	<LD
	C4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	242,63	56,32
AR1	C1	1888,64	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	C2	<LD	<LD	<LD	<LD	367,62	<LD	<LD
	C3	1006,82	<LD	424,70	1142,12	934,34	<LD	<LD
	C4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
AR2	C1	2788,25	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	C2	1322,42	495,2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	C3	1014,88	<LD	<LD	1476,09	859,54	<LD	<LD
	C4	416,55	<LD	<LD	<LD	<LD	262,02	<LD
AR3	C1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	210,43	<LD
	C2	1829,15	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1858,64
	C3	<LQ	<LD	<LQ	<LD	266,05	<LD	<LD
	C4	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	442,50	63,74
AR4	C1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	C2	1117,95	508,4	<LD	439,45	<LD	<LD	42,56
	C3	503,34	<LD	269,33	<LD	394,78	121,66	39,62
	C4	398,27	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: IBU – Ibuprofeno, DIC – Diclofenaco, PARA – Paracetamol, AAS – Ácido Acetilsalicílico, AS – Ácido Salicílico, NAP – Naproxeno, CET – Cetoprofeno <LD – concentração abaixo de LD, <LQ – concentração abaixo do LQ

**APÊNDICE 14. CONCENTRAÇÕES DO TRAÇADOR ANTRÓPICO CAFEÍNA
ENCONTRADAS NOS PONTOS AMOSTRADOS**

Traçador Antrópico (ng L⁻¹)		
Pontos	Coleta	Cafeína
AO1	C1	864,36
	C2	776,03
	C3	1577,63
	C4	1454,94
AO2	C1	73,92
	C2	<LD
	C3	425,16
	C4	319,64
AO3	C1	135,58
	C2	1205,55
	C3	173,11
	C4	860,98
AO4	C1	278,28
	C2	2010,90
	C3	388,81
	C4	1760,46
RV1	C1	38,59
	C2	<LD
	C3	126,71
	C4	649,62
RV2	C1	82,93
	C2	<LD
	C3	304,41
	C4	615,89
RV3	C1	64,91
	C2	<LD
	C3	371,79
	C4	505,29
AR1	C1	87,77
	C2	170,10
	C3	1937,66
	C4	772,41
AR2	C1	440,39
	C2	1266,91
	C3	2974,64
	C4	1558,79
AR3	C1	329,55
	C2	5370,36
	C3	463,35
	C4	951,54
AR4	C1	<LD
	C2	<LD
	C3	404,73
	C4	<LQ

Nota: <LD – concentração abaixo de LD, <LQ - concentração abaixo do LQ

APÊNDICE 15. CONCENTRAÇÕES DE TRICLOSAN ENCONTRADAS NOS PONTOS AMOSTRADOS

Antimicrobiano (ng L⁻¹)		
Pontos	Coleta	Triclosan
AO1	C1	186,31
	C2	722,06
	C3	280,70
	C4	301,45
AO2	C1	320,80
	C2	334,69
	C3	87,19
	C4	117,55
AO3	C1	322,70
	C2	421,08
	C3	67,01
	C4	90,44
AO4	C1	129,34
	C2	434,05
	C3	72,15
	C4	117,26
RV1	C1	426,34
	C2	139,62
	C3	50,35
	C4	104,91
RV2	C1	300,03
	C2	183,08
	C3	87,64
	C4	120,11
RV3	C1	788,80
	C2	313,06
	C3	51,05
	C4	78,57
AR1	C1	385,13
	C2	434,88
	C3	109,34
	C4	68,22
AR2	C1	366,30
	C2	472,95
	C3	228,57
	C4	168,79
AR3	C1	368,85
	C2	483,22
	C3	75,04
	C4	119,68
AR4	C1	209,25
	C2	700,15
	C3	112,18
	C4	211,88

APÊNDICE 16. CONCENTRAÇÕES DE REGULADOR LIPÍDICO ENCONTRADAS NAS AMOSTRAS

Regulador lipídico (ng L⁻¹)		
Pontos	Coleta	Gemfibrato
AO1	C1	239,30
	C2	129,57
	C3	<LD
	C4	2020,83
AO2	C1	265,10
	C2	211,22
	C3	66,80
	C4	121,05
AO3	C1	299,90
	C2	206,93
	C3	<LD
	C4	96,45
AO4	C1	257,70
	C2	276,69
	C3	<LQ
	C4	137,81
RV1	C1	422,90
	C2	94,07
	C3	<LD
	C4	70,52
RV2	C1	589,10
	C2	106,62
	C3	<LQ
	C4	<LQ
RV3	C1	671,30
	C2	189,01
	C3	<LQ
	C4	66,76
AR1	C1	311,90
	C2	198,01
	C3	101,93
	C4	182,75
AR2	C1	300,30
	C2	458,24
	C3	156,89
	C4	377,63
AR3	C1	917,10
	C2	305,59
	C3	<LQ
	C4	380,95
AR4	C1	2590,90
	C2	443,05
	C3	87,92
	C4	170,76